

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2002311590
PUBLICATION DATE : 23-10-02

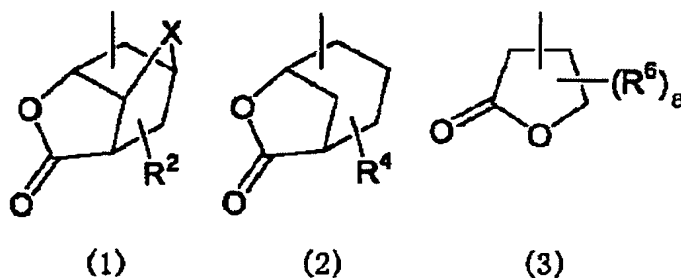
APPLICATION DATE : 12-04-01
APPLICATION NUMBER : 2001113462

APPLICANT : JSR CORP;

INVENTOR : KAJITA TORU;

INT.CL. : G03F 7/039 C08F220/18 G03F 7/004
H01L 21/027

TITLE : RADIATION SENSITIVE RESIN
COMPOSITION



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a radiation sensitive resin composition for forming a fine line pattern particularly even when the space width of a line-and-space pattern is wide and excellent also in transparency, sensitivity and resolution to radiation.

SOLUTION: The radiation sensitive resin composition contains (A) an alkali- insoluble or slightly alkali-soluble resin containing repeating units derived from a compound obtained by substituting a group of formula (1), (2) or (3) (where R^2 , R^4 and R^6 are each H or lower alkyl; X is methylene, -O- or -S-; and (a) is 1-5) for the hydrogen atom of a carboxyl group in (meth)acrylic acid and repeating units derived from 2-methyl-2-adamantyl (meth)acrylate or the like and exhibiting alkali solubility under the action of an acid, (B) a radiation sensitive acid generator and (C) a polycyclic compound having a functional group such as a t-butoxycarbonyl group.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-311590
(P2002-311590A)

(43) 公開日 平成14年10月23日 (2002. 10. 23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 6
C 0 8 F 220/18		C 0 8 F 220/18	4 J 1 0 0
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 61 頁)

(21) 出願番号 特願2001-113462(P2001-113462)

(22) 出願日 平成13年4月12日 (2001. 4. 12)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 山本 將史

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72) 発明者 石田 英光

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(74) 代理人 100100985

弁理士 福沢 俊明

最終頁に続く

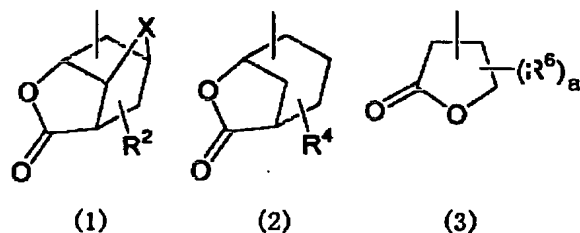
(54) 【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 特に、ライン・アンド・スペースパターンのスペース幅が広い場合にも、微細なラインパターンを形成でき、しかも放射線に対する透明性、感度、解像度等にも優れた感放射線性樹脂組成物を提供する。

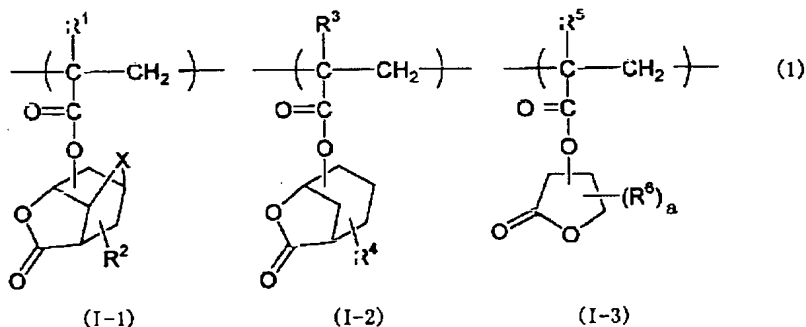
【解決手段】 (A) (メタ) アクリル酸中のカルボキシ基の水素原子を下記式 (1)、式 (2) または式 (3) (R^2 、 R^4 および R^6 は水素原子または低級アルキル基; X はメチレン基、 $-O-$ または $-S-$; a は 1~5) で表される基等で置換した化合物に由来する繰返し単位と、(メタ) アクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル等に由来する繰返し単位とを含有する、酸の作用によりアルカリ可溶性を示すアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂、(B) 感放射線性酸発生剤、並びに (C) トーボキシカルボニル基等の官能基を有する多環式化合物を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【化 1】



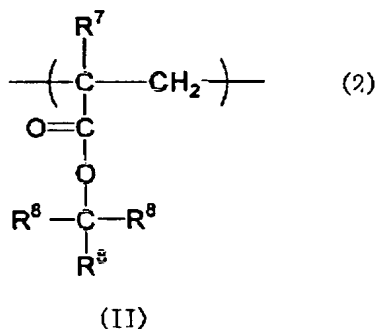
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記一般式(1)に示す繰返し単位(I-1)、繰返し単位(I-2)および繰返し単位(I-3)の群から選ばれる少なくとも1種の繰返し単位と、下記一般式(2)に示す繰返し単位(II)とを含有し、酸の作用によりアルカリ可溶性を示すアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂、(B) 感放射線性酸発生剤、並びに(C) 式 $-C(O)OR^3$ 〔式中、 R^3 は水素原子、置換もしくは非置換の炭素数1～20の直鎖



〔一般式(1)において、 R^1 、 R^3 および R^5 は相互に独立に水素原子またはメチル基を示し、 R^2 、 R^4 および R^6 は相互に独立に炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示し、Xはメチレン基、酸素原子または硫黄原子を示し、aは1～5の整数である。〕

【化2】



〔一般式(2)において、 R^7 は水素原子またはメチル基を示し、各 R^8 は相互に独立に炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体、または炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示し、且つ R^9 の少なくとも1つが該脂環式炭化水素基もしくはその誘導体であるか、あるいは何れか2つの R^8 が相互の結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成して、残りの R^9 が炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体である。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、感放射線性樹脂組

成物もしくは分岐状のアルキル基、置換もしくは非置換の炭素数3～20の1価の脂環式炭化水素基または $-C(H)C(O)OR^1$ (但し、 R^1 は水素原子、置換もしくは非置換の炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または置換もしくは非置換の炭素数3～20の1価の脂環式炭化水素基である。)を示す。〕で表される基を有する分子量1,000以下の多環式化合物を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【化1】

成物に関わり、さらに詳しくは、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザーあるいはF₂エキシマレーザー等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線の如き各種の放射線を使用する微細加工に有用な化学増幅型レジストとして好適に使用することができる感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、最近では0.20μm以下のレベルでの微細加工が可能ナリソグラフィ技術が必要とされている。しかし、従来のリソグラフィプロセスでは、一般に放射線としてi線等の近紫外線が用いられているが、この近紫外線では、サブクォーターミクロンレベルの微細加工が極めて困難であると言われている。そこで、0.20μm以下のレベルでの微細加工を可能とするために、より波長の短い放射線の利用が検討されている。このような短波長の放射線としては、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、X線、電子線等を挙げることができるが、これらのうち、特にKrFエキシマレーザー(波長248nm)、ArFエキシマレーザー(波長193nm)あるいはF₂エキシマレーザー(波長157nm)が注目されている。このようなエキシマレーザーによる照射に適したレジストとして、酸解離性官能基を有する成分と放射線の照射(以下、「露光」という。)により酸を発生する成分(以下、「感放射線性酸発生剤」という。)とによる化学増幅効果を利用したレジスト(以下、「化学増幅型レジスト」という。)が数多く提案されている。化学増幅型レジストとしては、例えば、特公平2-27660号公報には、カルボン酸のセーブチルエステル基またはフェノー

ルの α -ブチルカーボネート基を有する重合体と感放射線性酸発生剤とを含有するレジストが提案されている。このレジストは、露光により発生した酸の作用により、重合体中に存在する α -ブチルエステル基あるいは α -ブチルカーボネート基が解離して、該重合体がカルボキシル基あるいはフェノール性水酸基からなる酸性官能基を有するようになり、その結果、レジスト被膜の露光領域がアルカリ現像液に易溶性となる現象を利用したものである。

【0003】ところで、従来の化学増幅型レジストの多くは、フェノール系樹脂をベースにするものであるが、このような樹脂の場合、放射線として遠紫外線を使用すると、樹脂中の芳香族環に起因して遠紫外線が吸収されるため、露光された遠紫外線がレジスト被膜の下層部まで十分に到達できないという欠点があり、そのため露光量がレジスト被膜の上層部では多く、下層部では少なくなり、現像後のレジストパターンが上部が細く下部にいくほど太い台形状になってしまい、十分な解像度が得られないなどの問題があった。その上、現像後のレジストパターンが台形状となった場合、次の工程、即ちエッチングやイオンの打ち込みなどを行う際に、所望の寸法精度が達成できず、問題となっていた。しかも、レジストパターン上部の形状が矩形でないと、ドライエッチングによるレジストの消失速度が速くなってしまい、エッチング条件の制御が困難になる問題もあった。一方、レジストパターンの形状は、レジスト被膜の放射線透過率を高めることにより改善することができる。例えば、ポリメチルメタクリレートに代表される(メタ)アクリレート系樹脂は、遠紫外線に対しても透明性が高く、放射線透過率の観点から非常に好ましい樹脂であり、例えば特開平4-226461号公報には、メタクリレート系樹脂を使用した化学増幅型レジストが提案されている。しかしながら、この組成物は、微細加工性能の点では優れているものの、芳香族環をもたないため、ドライエッチング耐性が低いという欠点があり、この場合も高精度のエッチング加工を行うことが困難であり、放射線に対する透明性とドライエッチング耐性とを兼ね備えたものとは言えない。

【0004】また、化学増幅型レジストについて、放射線に対する透明性を損なわないで、ドライエッチング耐性を改善する方策の一つとして、レジスト中の樹脂成分に、芳香族環に代えて脂肪族環を導入する方法が知られており、例えば特開平7-234511号公報には、脂肪族環を有する(メタ)アクリレート系樹脂を使用した化学増幅型レジストが提案されている。しかしながら、このレジストでは、樹脂成分が有する酸解離性官能基として、従来の酸により比較的解離し易い基(例えば、テトラヒドロピラニル基等のアセタール系官能基)や酸により比較的解離し難い基(例えば、 α -ブチルエステル基、 α -ブチルカーボネート基等の α -ブチル系官能

基)が用いられており、前者の酸解離性官能基を有する樹脂成分の場合、レジストの基本物性、特に感度やパターン形状は良好であるが、組成物としての保存安定性に難点があり、また後者の酸解離性官能基を有する樹脂成分では、逆に保存安定性は良好であるが、レジストの基本物性、特に感度やパターン形状が損なわれるという欠点がある。さらに、このレジスト中の樹脂成分には脂肪族環が導入されているため、樹脂自体の疎水性が非常に高くなり、基板に対する接着性の面でも問題があった。また、化学増幅型レジストを用いてレジストパターンを形成する際には、酸解離性官能基の解離を促進するため、通常露光後に加熱処理されるが、普通、その加熱温度が変化するとレジストパターンの線幅もある程度変動するのが避けられない。しかし、近年における集積回路素子の微細化を反映して、露光後の加熱温度の変化に対しても線幅の変動(即ち温度依存性)が小さいレジストの開発も強く求められるようになってきた。

【0005】さらに、化学増幅型感放射線性組成物のレジストとしての特性を改良する方策の一つとして、高分子あるいは低分子の添加剤を配合した3成分以上の多成分系組成物が多数提案されており、例えば特開平7-234511号公報には、親水性基を有する樹脂として、 p -ヒドロキシスチレンと(メタ)アクリル酸テトラヒドロピラニルや(メタ)アクリル酸 α -ブチルとの共重合体、 p -ヒドロキシスチレンと p -テトラヒドロピラニルオキシカルボニルオキシスチレンや p - α -ブトキシカルボニルオキシスチレンとの共重合体等の p -ヒドロキシスチレン共重合体を含有するレジストに、疎水性化合物として3-アダマンタンカルボン酸 α -ブチルを配合することにより、露光から露光後の加熱処理までの引き置き時間による影響が少なくなり、あるいは疎水性の強い基を含むレジストの場合にも安定したパターンニングが可能となることが開示されている。しかしながら、特開平7-234511号公報のものを含む従来の多成分系化学増幅型感放射線性組成物では、特に、ライン・アンド・スペースパターンの疎密度によるラインパターンの線幅の変動が大きく、レジストとしての性能面で未だ満足できない。このような状況の下、集積回路素子における微細化の進行と利用分野の拡大に対応しうる技術開発の観点から、遠紫外線に代表される短波長の放射線に適応可能で、特に、ライン・アンド・スペースパターンの疎密度によるラインパターンの線幅の変動が小さく、かつ放射線に対する透明性、感度、解像度等にも優れた新たな化学増幅型レジストの開発が強く求められている。

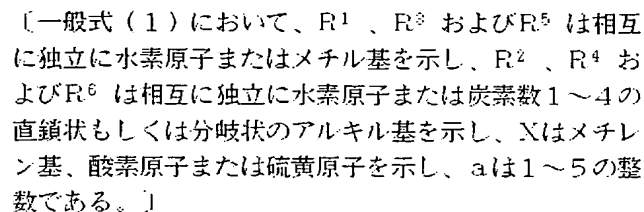
【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、特に、ライン・アンド・スペースパターンのスペース幅が広い場合にも、微細なラインパターンを形成でき、しかも放射線に対する透明性、感度、解像度等にも優れた化

子、置換もしくは非置換の炭素数 1 ～ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 3 ～ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基または $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{OH}^{(6)}$ (但し、 $\text{R}^{(6)}$ は水素原子、置換もしくは非置換の炭素数 1 ～ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または置換もしくは非置換の炭素数 3 ～ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基である。) を示す。) で表される基を有する分子量 1,000 以下の多環式化合物を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物

【0008】

【化3】

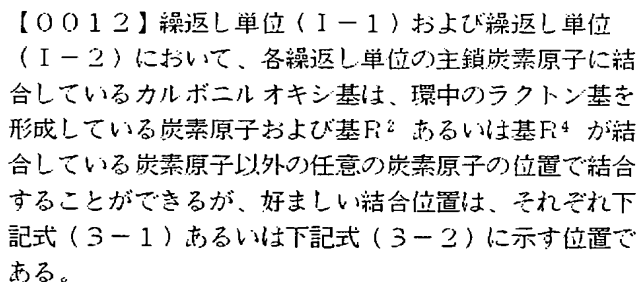


ある。)によって達成される。

【0011】以下、本発明について詳細に説明する。

樹脂(A)。

本発明における(A)成分は、前記一般式(1)に示す繰返し単位(I-1)、繰返し単位(I-2)および繰返し単位(I-3)の群から選ばれる少なくとも1種の繰返し単位と、前記一般式(2)に示す繰返し単位(II)とを含有し、酸の作用によりアルカリ可溶性を示すアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂(以下、「樹脂(A)」という。)からなる。ここでいう「アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性」とは、樹脂(A)を含有する感放射線性樹脂組成物から形成されたレジスト被膜からレジストパターンを形成する際に採用されるアルカリ現像条件下で、当該レジスト被膜の代わりに樹脂(A)のみを用いた被膜を現像した場合に、当該被膜の初期膜厚の50%以上が現像後に残存する性質を意味する。



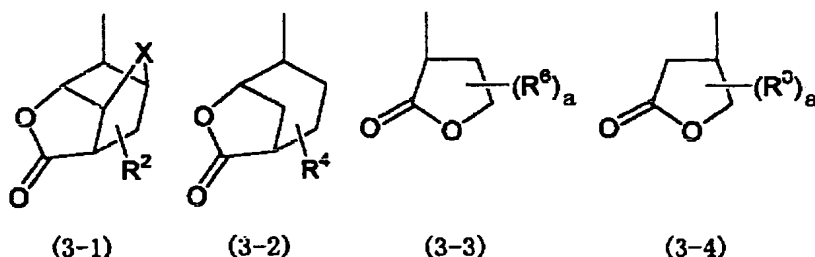
【0013】また、繰返し単位（I-3）において、該繰返し単位の主鎖炭素原子に結合しているカルボニルオキシ基は、ラクトン基を形成している炭素原子および基R⁶が結合している炭素原子以外の任意の炭素原子の位

置で結合することができるが、好ましい結合位置は、下記式(3-3)に示す位置(即ち、ラクトン基中のカルボニル基に対して α -位)または式(3-4)に示す位置(即ち、ラクトン基中のカルボニル基に対して β -

位)である。

【0014】

【化5】



【0015】また、繰返し単位(I-1)、繰返し単位(I-2)および繰返し単位(I-3)において、基 R^2 、基 R^4 および基 R^6 は、各繰返し単位中のカルボニルオキシ基が結合している炭素原子およびラクトン基を形成している炭素原子以外の任意の炭素原子の位置で結合することができる。 R^2 、 R^4 および R^6 の炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等を挙げることができる。これらのアルキル基のうち、メチル基が好ましい。また、繰返し単位(I-3)における a としては、1または2が好ましい。

【0016】好ましい繰返し単位(I-1)としては、例えば、 R^2 が水素原子であり、主鎖炭素原子に結合しているカルボニルオキシ基が前記式(3-1)に示す位置に結合しており、 R^1 が水素原子であるアクリル系繰返し単位； R^2 が水素原子であり、主鎖炭素原子に結合しているカルボニルオキシ基が前記式(3-1)に示す位置に結合しており、 R^1 がメチル基であるメタクリル系繰返し単位； R^2 がメチル基であり、主鎖炭素原子に結合しているカルボニルオキシ基が前記式(3-1)に示す位置に結合しており、 R^1 が水素原子であるアクリル系繰返し単位； R^2 がメチル基であり、主鎖炭素原子に結合しているカルボニルオキシ基が前記式(3-1)に示す位置に結合しており、 R^1 がメチル基であるメタクリル系繰返し単位等を挙げることができる。

【0017】また、好ましい繰返し単位(I-2)としては、例えば、 R^4 が水素原子であり、主鎖炭素原子に結合しているカルボニルオキシ基が前記式(3-2)に示す位置に結合しており、 R^3 が水素原子であるアクリル系繰返し単位； R^4 が水素原子であり、主鎖炭素原子に結合しているカルボニルオキシ基が前記式(3-2)に示す位置に結合しており、 R^3 がメチル基であるメタクリル系繰返し単位； R^4 がメチル基であり、主鎖炭素原子に結合しているカルボニルオキシ基が前記式(3-2)に示す位置に結合しており、 R^3 が水素原子であるアクリル系繰返し単位； R^4 がメチル基であり、主鎖炭

素原子に結合しているカルボニルオキシ基が前記式(3-2)に示す位置に結合しており、 R^3 がメチル基であるメタクリル系繰返し単位等を挙げることができる。

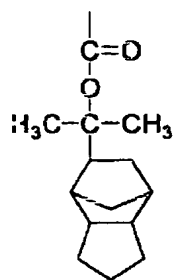
【0018】また、好ましい繰返し単位(I-3)としては、例えば、 R^6 が水素原子であり、主鎖炭素原子に結合しているカルボニルオキシ基が前記式(3-3)または式(3-4)に示す位置に結合しており、 R^5 が水素原子であるアクリル系繰返し単位； R^6 が水素原子であり、主鎖炭素原子に結合しているカルボニルオキシ基が前記式(3-3)または式(3-4)に示す位置に結合しており、 R^5 がメチル基であるメタクリル系繰返し単位； R^6 がメチル基であり、主鎖炭素原子に結合しているカルボニルオキシ基が前記式(3-3)または式(3-4)に示す位置に結合しており、 R^5 が水素原子であるアクリル系繰返し単位； R^6 がメチル基であり、主鎖炭素原子に結合しているカルボニルオキシ基が前記式(3-3)または式(3-4)に示す位置に結合しており、 R^5 がメチル基であるメタクリル系繰返し単位等を挙げることができる。

【0019】本発明において、繰返し単位(I-1)、繰返し単位(I-2)および繰返し単位(I-3)のうち、繰返し単位(I-1)および繰返し単位(I-2)が好ましく、特に好ましくは繰返し単位(I-1)である。樹脂(A)において、繰返し単位(I-1)、繰返し単位(I-2)および繰返し単位(I-3)は、それぞれ単独でまたは2種以上が存在することができる。繰返し単位(I-1)、繰返し単位(I-2)および繰返し単位(I-3)は、それぞれ対応する(メタ)アクリル酸エステルに由来する繰返し単位である。

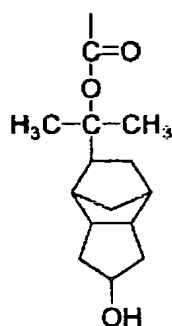
【0020】次に、繰返し単位(II)において、 R^8 の炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基、および何れか2つの R^8 が相互に結合して形成した炭素数4~20の2価の脂環式炭化水素基としては、例えば、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタンや、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のシクロアルカン類等に由来する脂環族環からなる基；これらの脂環族環からなる基を、例えば、メチル基、エチル基、*n*

ーフロビル基、i-ーフロビル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基等の炭素数1~4の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基の1種以上あるいは1個以上で置換した基等を挙げることができる。これらの1個または2個の脂環式炭化水素基のうち、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンまたはアダマンタンに由来する脂環族環からなる基や、これらの脂環族環からなる基を前記アルキル基で置換した基等が好ましい。

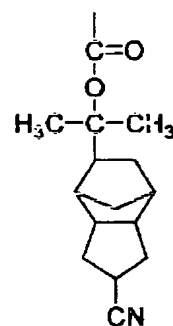
【0021】また、前記1個または2個の脂環式炭化水素基の誘導体としては、例えば、ヒドロキシル基；カルボキシル基；オキソ基（即ち、=O基）；ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、1-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基等の炭素数1~4のヒドロキシアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、t-ブトキシ基等の炭素数1~4のアルコキシ基；シアノ基；シアノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基等の炭素数2~5のシアノアルキル基等の置換基を1種以上あるいは1個以上有する基を挙げることができる。これらの置換基のうち、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ヒドロキシメチル基、シアノ基、シアノメチル基等が好ましい。



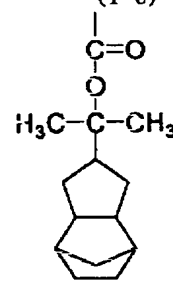
(i-4)



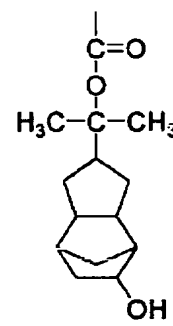
(i-5)



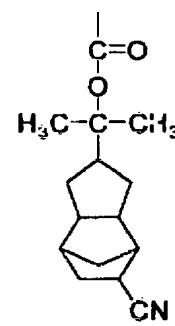
(i-6)



(i-7)



(i-8)



(i-9)

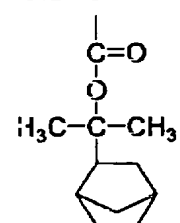
【0027】

【0022】また、R²の炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、1-ブチル基等を挙げることができる。これらのアルキル基のうち、特に、メチル基、エチル基等が好ましい。

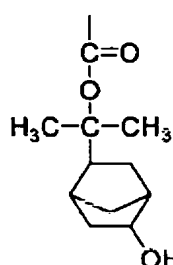
【0023】繰返し単位(II)における基-COO-C(R²)₂は、酸的作用により解離してカルボキシル基を形成する酸解離性基をなしている。以下では、この基を酸解離性基(i)という。好ましい酸解離性基(i)の具体例としては、t-ブトキシカルボニル基や、下記式(i-1)~(i-49)の基等を挙げることができる。

【0024】

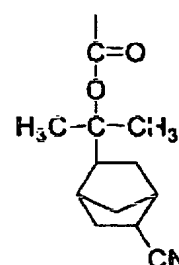
【化6】



(i-1)



(i-2)



(i-3)

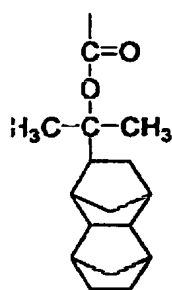
【0025】

【化7】

【0026】

【化8】

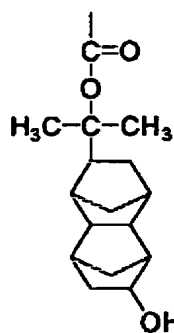
【化9】



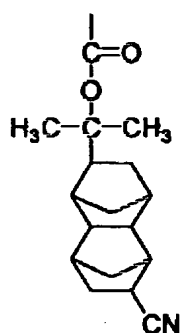
(i-10)

【0028】

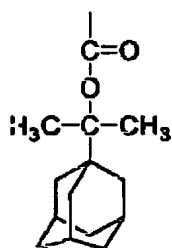
【化10】



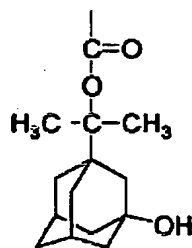
(i-11)



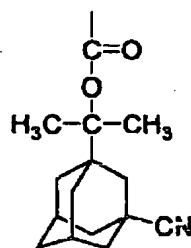
(i-12)



(i-13)



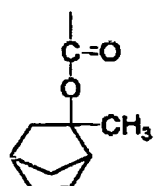
(i-14)



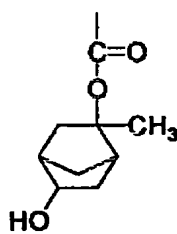
(i-15)

【0029】

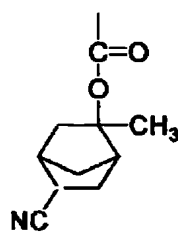
【化11】



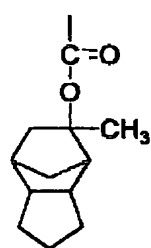
(i-16)



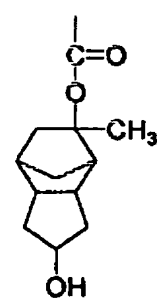
(i-17)



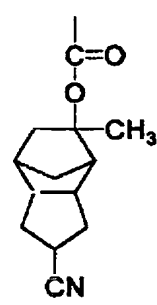
(i-18)



(i-22)



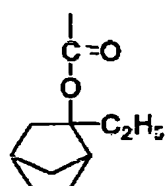
(i-23)



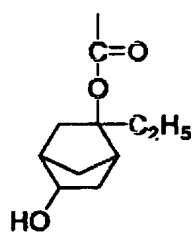
(i-24)

【0030】

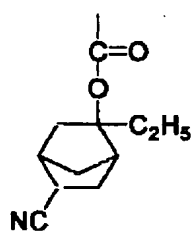
【化12】



(i-19)



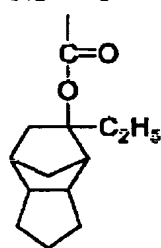
(i-20)



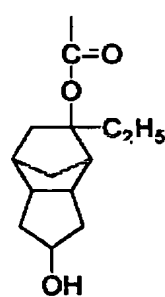
(i-21)

【0032】

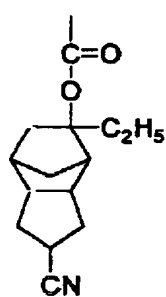
【化14】



(i-25)



(i-26)



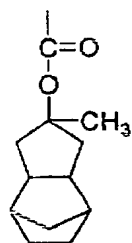
(i-27)

【0031】

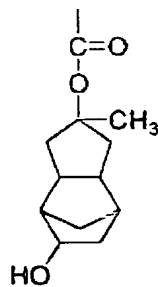
【化13】

【0033】

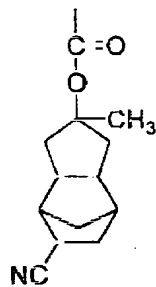
【化15】



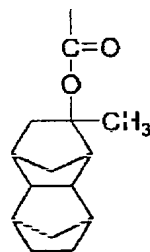
(i-28)



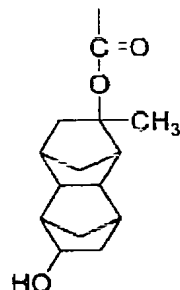
(i-29)



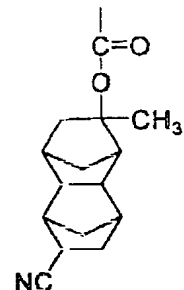
(i-30)



(i-34)



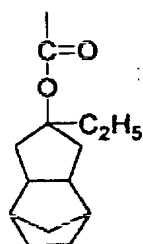
(i-35)



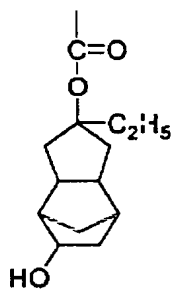
(i-36)

【0034】

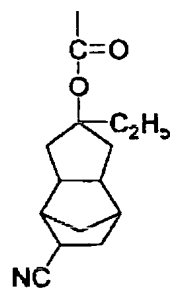
【化16】



(i-31)



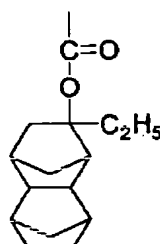
(i-32)



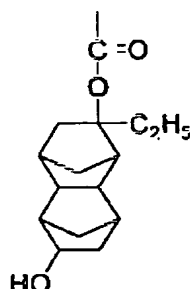
(i-33)

【0036】

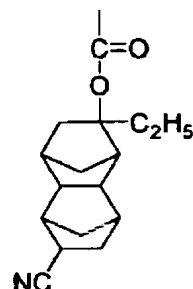
【化18】



(i-37)



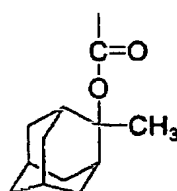
(i-38)



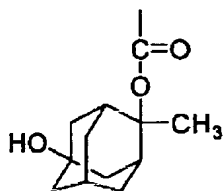
(i-39)

【0035】

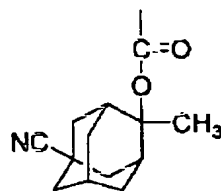
【化17】



(i-40)



(i-41)



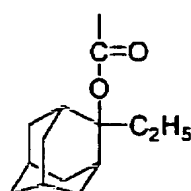
(i-42)

【0037】

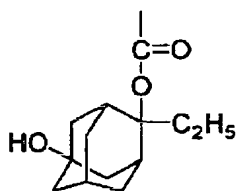
【化19】

【0038】

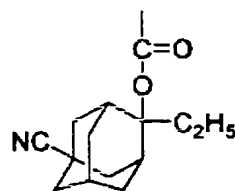
【化20】



(i-43)



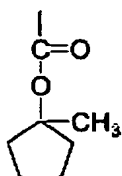
(i-44)



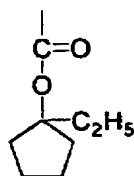
(i-45)

【0039】

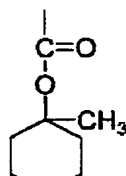
【化21】



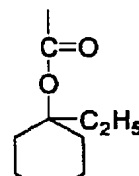
(i-46)



(i-47)



(i-48)



(i-49)

【0040】これらの酸解離性基(i)のうち、トキシカルボニル基や、式(i-1)、式(i-2)、式

(i-10)、式(i-11)、式(i-13)、式(i-14)、式(i-16)、式(i-17)、式(i-34)、式(i-35)、式

(i-40)、式(i-41)、式(i-48)または式(i-49)の基等が好ましい。樹脂(A)において、繰返し単位(I)は、単独または2種以上が存在することができる。繰返し単位(II)は、対応する(メタ)アクリル酸エステルに由来する繰返し単位である。

【0041】樹脂(A)は、繰返し単位(I-1)、繰返し単位(I-2)、繰返し単位(I-3)および繰返し単位(II)以外の繰返し単位(以下、「他の繰返し単位」という。)を1種以上有することができる。他の繰返し単位を与える重合性不飽和単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸ノルボルニル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸トリシクロデカニル、(メタ)アクリル酸テトラシクロデカニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニル、(メタ)アクリル酸アダマンチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシアダマンチル、(メタ)アクリル酸アダマンチルメチル等の有橋式炭化水素骨格を有する(メタ)アクリル酸エステル類；(メタ)アクリル酸カルボキシノルボルニル、(メタ)アクリル酸カルボキシトリシクロデカニル、(メタ)アクリル酸カルボキシテトラシクロデカニル等の不飽和カルボン酸の有橋式炭化水素骨格を有するカルボキシル基含有エステル類；

【0042】ノルボルネン(即ち、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン)、5-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-エチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-n-プロピルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-n-ブチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-n-ペンチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-n-ヘキシルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-メチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-エチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-n-プロピルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-n-ブチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-n-ペンチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-n-ヘキシルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-ヒドロキシテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-ヒドロキシメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、

【0043】8-フルオロテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-フルオロメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-ジフルオロメチルテトラシクロ[4.

4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-トリフルオロメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-ペンタフルオロエチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8,8-ジフルオロテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8,9-ジフルオロテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8,8-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8,9-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-トリフルオロメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、

【0044】8,8,9-トリフルオロテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8,8,9-トリス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8,8,9-テトラフルオロテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8,8,9,9-テトラキス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8,8-ジフルオロ-9,9-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8,9-ジフルオロ-8,9-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8,8,9-トリフルオロ-9-トリフルオロメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8,8,9-トリフルオロ-9-トリフルオロメトキシテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、

【0045】8,8,9-トリフルオロ-9-ペンタフルオロプロキシテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-フルオロ-8-ペンタフルオロエチル-9,9-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8,9-ジフルオロ-8-ヘptaフルオロイソプロピル-9-トリフルオロメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-クロロ-8,9,9-トリフルオロテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8,9-ジクロロ-8,9-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-(2',2',2'-トリフルオロカルボエトキシ)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-(2',2',2'-トリフルオロカルボエトキシ)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、

【0046】ジシクロペンタジエン、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-8-エン、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-3-エン、トリシクロ[4.

1, 0, 1^{2,5}] ウンデカ-3-エン、トリシクロ[6, 2, 1, 0^{1,6}] ウンデカ-9-エン、トリシクロ[6, 2, 1, 0^{1,6}] ウンデカ-4-エン、テトラシクロ[4, 1, 0, 1^{2,5}, 1^{7,10}, 0^{1,6}] ドデカ-3-エン、8-メチルテトラシクロ[4, 4, 0, 1^{2,5}, 1^{7,10}, 0^{1,6}] ドデカ-3-エン、8-エチリデンテトラシクロ[4, 4, 0, 1^{2,5}, 1^{7,10}, 0^{1,6}] ドデカ-3-エン、8-エチリデンテトラシクロ[4, 4, 0, 1^{2,5}, 1^{7,10}, 0^{1,6}] ドデカ-3-エン、ペンタシクロ[6, 5, 1, 1^{3,6}, 0^{2,7}, 0^{9,13}] ペンタデカ-4-エン、ペンタシクロ[7, 4, 0, 1^{2,5}, 1^{9,12}, 0^{3,10}] ペンタデカ-3-エン等の有橋式炭化水素骨格を有する他の単官能性単量体；

【0047】(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸2-メチルプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸シクロプロピル、(メタ)アクリル酸シクロペンチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸4-メトキシシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-シクロペンチルオキシカルボニルエチル、(メタ)アクリル酸2-シクロヘキシルオキシカルボニルエチル、(メタ)アクリル酸2-(4-メトキシシクロヘキシル)オキシカルボニルエチル等の有橋式炭化水素骨格をもたない(メタ)アクリル酸エステル類；

【0048】 α -ヒドロキシメチルアクリル酸メチル、 α -ヒドロキシメチルアクリル酸エチル、 α -ヒドロキシメチルアクリル酸n-プロピル、 α -ヒドロキシメチルアクリル酸n-ブチル等の α -ヒドロキシメチルアクリル酸エステル類；(メタ)アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル、メサコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル等の不飽和ニトリル化合物；(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド等の不飽和アミド化合物；N-(メタ)アクリロイルモルホリン、N-ビニル- ϵ -カプロラクタム、N-ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルイミダザール等の他の含窒素ビニル化合物；(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、メサコン酸等の不飽和カルボン酸(無水物)類；(メタ)アクリル酸2-カルボキシエチル、(メタ)アクリル酸2-カルボキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-カルボキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-カルボキシブチル、(メタ)アクリル酸4-カルボキシシクロヘキシル等の不飽和カルボン

酸の有橋式炭化水素骨格をもたないカルボキシル基含有エステル類；

【0049】 α -(メタ)アクリロイルオキシ- β -メトキシカルボニル- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ)アクリロイルオキシ- β -エトキシカルボニル- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ)アクリロイルオキシ- β -n-プロボキシカルボニル- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ)アクリロイルオキシ- β -i-プロボキシカルボニル- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ)アクリロイルオキシ- β -n-ブトキシカルボニル- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ)アクリロイルオキシ- β -(2-メチルプロボキシ)カルボニル- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ)アクリロイルオキシ- β -(1-メチルプロボキシ)カルボニル- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ)アクリロイルオキシ- β -t-ブトキシカルボニル- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ)アクリロイルオキシ- β -シクロヘキシルオキシカルボニル- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ)アクリロイルオキシ- β -(4-t-ブチルシクロヘキシルオキシ)カルボニル- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ)アクリロイルオキシ- β -フェノキシカルボニル- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ)アクリロイルオキシ- β -(1-エトキシエトキシ)カルボニル- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ)アクリロイルオキシ- β -(1-シクロヘキシルオキシエトキシ)カルボニル- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ)アクリロイルオキシ- β -t-ブトキシカルボニル- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ)アクリロイルオキシ- β -テトラヒドロフランオキシカルボニル- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ)アクリロイルオキシ- β -テトラヒドロピラニルオキシカルボニル- γ -ブチロラクトン、

【0050】 α -メトキシカルボニル- β -(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -エトキシカルボニル- β -(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -n-プロボキシカルボニル- β -(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -i-プロボキシカルボニル- β -(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -n-ブトキシカルボニル- β -(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -(2-メチルプロボキシ)カルボニル- β -(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -(1-メチルプロボキシ)カルボニル- β -(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -t-ブトキシカルボニル- β -(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -シクロヘキシルオキシカルボニル- β -(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -(4-t-ブチルシクロヘキシルオキシ)カルボニル- β -(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -フェノキシカルボニル- β -(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、

α -(1-エトキシエトキシ)カルボニル- β -(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -(1-シクロヘキシルオキシエトキシ)カルボニル- β -(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -メーブトキシカルボニルメトキシカルボニル- β -(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -テトラヒドロフラニルオキシカルボニル- β -(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -テトラヒドロピラニルオキシカルボニル- β -(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン等の酸解離性基を有する(メタ)アクリロイルオキシラクトン化合物；

【0051】 α -(メタ)アクリロイルオキシ- β -フルオロ- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ)アクリロイルオキシ- β -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ)アクリロイルオキシ- β -メチル- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ)アクリロイルオキシ- β -エチル- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ)アクリロイルオキシ- β -ジメチル- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ)アクリロイルオキシ- β -メトキシ- γ -ブチロラクトン、 α -フルオロ- β -(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -ヒドロキシ- β -(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -メチル- β -(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -エチル- β -(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α 、 α -ジメチル- β -(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -メトキシ- β -(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 α -(メタ)アクリロイルオキシ- δ -メバロラクトン等の酸解離性基をもたない(メタ)アクリロイルオキシラクトン化合物；前記不飽和カルボン酸類あるいは前記不飽和カルボン酸の有橋式炭化水素骨格をもたないカルボキシル基含有エステル類のカルボキシル基を、下記する酸解離性基(i)に変換した化合物等の単官能性単量体や、

【0052】1, 2-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 3-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 4-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカニルジメチロールジ(メタ)アクリレート等の有橋式炭化水素骨格を有する多官能性単量体；

【0053】メチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1, 8-オクタジオールジ(メタ)アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ビス(2-ヒドロキシプロピル)ベンゼンジ(メタ)アクリレート、1, 3-ビス(2-ヒドロキシプロピル)ベンゼンジ(メタ)アクリレート等の有橋式

炭化水素骨格をもたない多官能性単量体等の多官能性単量体を挙げることができる。

【0054】樹脂(A)において、繰返し単位(I-1)、繰返し単位(I-2)および繰返し単位(I-3)の合計含有率は、全繰返し単位に対して、通常、10~80モル%、好ましくは20~70モル%、さらに好ましくは30~70モル%である。この場合、前記合計含有率が10モル%未満では、レジストとしたときの現像性や基板への接着性が低下する傾向があり、一方80モル%を超えると、レジストとしての解像度が低下する傾向がある。また、繰返し単位(II)の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、10~80モル%、好ましくは20~70モル%、さらに好ましくは20~60モル%である。この場合、繰返し単位(II)の含有率が10モル%未満では、レジストとしての解像度が低下する傾向があり、一方80モル%を超えると、レジストとしたとき現像性が低下したり、スカムが発生しやすくなる傾向がある。また、他の繰返し単位の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、50モル%以下、好ましくは40モル%以下である。

【0055】樹脂(A)は、例えば、その各繰返し単位に対応する重合性不飽和単量体を、ヒドロパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類、アゾ化合物等のラジカル重合開始剤を使用し、必要に応じて連鎖移動剤の存在下、適当な溶媒中で重合することにより製造することができる。前記重合に使用される溶媒としては、例えば、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン等のアルカン類；シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナン等のシクロアルカン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素類；クロロブタン類、ブromoヘキサン類、ジクロロエタン類、ヘキサメチレンジブロミド、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、プロピオン酸メチル等の飽和カルボン酸エステル類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン類、ジエトキシエタン類等のエーテル類等を挙げることができる。これらの溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。また、前記重合における反応温度は、通常、40~120℃、好ましくは50~90℃であり、反応時間は、通常、1~48時間、好ましくは1~24時間である。

【0056】樹脂(A)のゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」という。)は、通常、3,000~30,000、好ましくは5,000~30,000、さらに好ましくは5,000~20,000である。この場合、樹脂(A)のMwが3,000未満で

は、レジストとしたときの耐熱性が低下する傾向があり、一方30,000を超えると、レジストとしたときの現像性が低下する傾向がある。また、樹脂(A)のMwとゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によるポリスチレン換算数平均分子量(以下、「Mn」という。)との比(Mw/Mn)は、通常、1~5、好ましくは1~3である。なお、樹脂(A)は、ハロゲン、金属等の不純物が少ないほど好ましく、それにより、レジストとしたときの感度、解像度、プロセス安定性、パターン形状等をさらに改善することができる。樹脂(A)の精製法としては、例えば、水洗、液々抽出等の化学的精製法や、これらの化学的精製法と限外ろ過、遠心分離等の物理的精製法との組み合わせ等を挙げることができる。

【0057】酸発生剤(B)

本発明における(B)成分は、露光により酸を発生する感放射線性酸発生剤化合物(以下、「酸発生剤(B)」という。)からなる。酸発生剤(B)としては、例えば、オニウム塩化合物、ハロゲン含有化合物、ジアゾケトン化合物、スルホン化合物、スルホン酸化合物等を挙げることができる。以下に、これらの酸発生剤(B)の例を挙げる。

オニウム塩化合物：オニウム塩化合物としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩(チオフェニウム塩を含む。)、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ビリジニウム塩等を挙げることができる。好ましいオニウム塩化合物としては、例えば、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロー-n-オクタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロー-n-オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロー-n-オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 10-カンファースルホネート、シクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシル・メチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジシクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、2-オキソシクロヘキシルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロー-n-オクタンスルホネート、4-メチルフェニル-1-テトラヒドロチオ

フェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、1-メチルフェニル-1-テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロー-n-オクタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムパーフルオロー-n-オクタンスルホネート、4-n-ブトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、4-n-ブトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムパーフルオロー-n-オクタンスルホネート、1-(1-ナフチルアセトメチル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー-n-ブタンスルホネート、1-(1-ナフチルアセトメチル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロー-n-オクタンスルホネート等を挙げることができる。

【0058】ハロゲン含有化合物：ハロゲン含有化合物としては、例えば、ハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有複素環式化合物等を挙げることができる。好ましいハロゲン含有化合物としては、例えば、フェニルビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-メトキシフェニルビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、1-ナフチルビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等の(トリクロロメチル)-s-トリアジン誘導体や、1,1-ビス(4-クロロフェニル)-2,2-トリクロロエタン等を挙げることができる。ジアゾケトン化合物：ジアゾケトン化合物としては、例えば、1,3-ジケト-2-ジアゾ化合物、ジアゾベンゾキノン化合物、ジアゾナフトキノン化合物等を挙げることができる。好ましいジアゾケトンとしては、例えば、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロリド、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンの1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンの1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等を挙げることができる。

【0059】スルホン化合物：スルホン化合物としては、例えば、 β -ケトスルホン、 β -スルホニルスルホンや、これらの化合物の α -ジアゾ化合物等を挙げることができる。好ましいスルホン化合物としては、例えば、4-トリスフェナシルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタン等を挙げることができる。

スルホン酸化合物：スルホン酸化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、アルキルスルホン酸イミド、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げること

ができる。好ましいスルホン酸化合物としては、例えば、ベンゾイントシレート、ピロガロールのトリス（トリフルオロメタンスルホネート）、ニトロベンジルー、10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート、トリフルオロメタンスルホニルビスクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボジイミド、ノナフルオロ-*n*-ブタンスルホニルビスクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボジイミド、パーフルオロ-*n*-オクタンスルホニルビスクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボジイミド、*N*-ヒドロキシスクシイミドトリフルオロメタンスルホネート、*N*-ヒドロキシスクシイミドノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、*N*-ヒドロキシスクシイミドパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、1,8-ナフタレンジカルボン酸イミドトリフルオロメタンスルホネート、1,8-ナフタレンジカルボン酸イミドノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、1,8-ナフタレンジカルボン酸イミドパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート等を挙げることができる。

【0060】これらの酸発生剤（B）のうち、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、ビス（4-*t*-ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（4-*t*-ブチルフェニル）ヨードニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、ビス（4-*t*-ブチルフェニル）ヨードニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、シクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシル・メチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジシクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、2-オキソシクロヘキシルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-*n*-ブトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、4-*n*-ブトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、

【0061】トリフルオロメタンスルホニルビスクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボジイミド、ノナフルオロ-*n*-ブタンスルホニルビスクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボジイミド、パーフルオロ-*n*-オクタンスルホニルビスクロ〔2.2.1〕ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボジイミド、*N*-ヒドロキシスクシイミドトリフルオロメタンスルホネート、*N*-ヒドロキシスクシイミドノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、*N*-ヒドロキシスクシ

イミドパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、1,8-ナフタレンジカルボン酸イミドトリフルオロメタンスルホネート等が好ましい。前記酸発生剤（B）は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0062】本発明における酸発生剤（B）の使用量は、レジストとしての感度および現像性を確保する観点から、樹脂（A）100重量部に対して、通常、0.1～20重量部、好ましくは0.5～10重量部である。この場合、酸発生剤（B）の使用量が0.1重量部未満では、感度および現像性が低下する傾向があり、一方20重量部を超えると、放射線に対する透明性が低下して、矩形のレジストパターンを得られ難くなる傾向がある。

【0063】多環式化合物（C）

本発明における（C）成分は、式-COOR⁹〔式中、R⁹は水素原子、置換もしくは非置換の炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換もしくは非置換の炭素数3～20の1価の脂環式炭化水素基または-CH₂COOR¹⁰（但し、R¹⁰は水素原子、置換もしくは非置換の炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または置換もしくは非置換の炭素数3～20の1価の脂環式炭化水素基である。）を示す。〕で表される基を有する分子量1,000以下の多環式化合物（以下、「多環式化合物（C）」という。）からなる。多環式化合物（C）において、式-COOR⁹で表される基が複数存在するとき、各R⁹は相互に同一でも異なってもよい。

【0064】多環式化合物（C）において、R⁹の置換もしくは非置換の炭素数1～20のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基、*n*-ドデシル基、*n*-テトラデシル基、*n*-ヘキサデシル基、*n*-オクタデシル基、*n*-エイコシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等の直鎖状、分岐状もしくは環状の非置換アルキル基；これらの非置換アルキル基を、ヒドロキシル基；カルボキシル基；オキソ基；ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、1-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基等の炭素数1～4のヒドロキシアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、*t*-ブトキシ基等の炭素数1～4のアルコキシ基；シアノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基等の炭素数2～5のシアノアルキル基等の置換基を1種以上あ

るいは1個以上有する基を挙げることができる。

【0065】また、 R^9 の置換もしくは非置換の炭素数3～20の1価の脂環式炭化水素基としては、例えば、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタンや、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のシクロアルカン類等に由来する非置換の脂環族環からなる基；これらの非置換の脂環族環からなる基を、ヒドロキシ基；カルボキシ基；オキソ基；ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、1-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基等の炭素数1～4のヒドロキシアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 i -プロポキシ基、 n -ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、 t -ブトキシ基等の炭素数1～4のアルコキシ基；シアノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基等の炭素数2～5のシアノアルキル基等の置換基を1種以上あるいは1個以上有する基を挙げることができる。

【0066】また、 R^{10} の置換もしくは非置換の炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基および置換もしくは非置換の炭素数3～20の1価の脂環式炭化水素基としては、例えば、前記 R^9 について例示したそれぞれ対応する基を挙げることができる。

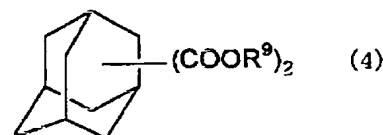
【0067】多環式化合物(C)における R^9 としては、水素原子、1-メチルプロピル基、 t -ブチル基、1-メチルプロポキシカルボニルメチル基、 t -ブトキシカルボニルメチル基等が好ましく、特に、 t -ブチル基、 t -ブトキシカルボニルメチル基等が好ましい。多環式化合物(C)において、 R^9 が1-分岐アルキル基もしくはその置換誘導体である場合、 R^9 は酸の存在下で解離する。また、 R^9 の $-CH_2COOR^{10}$ 自体は酸の存在下で解離し、あるいはその R^{10} が1-分岐アルキル基もしくはその置換誘導体である場合は R^{10} も酸の存在下で解離する。これらの場合、多環式化合物(C)中

の $-COOR^9$ および $-COO-CH_2COOR^{10}$ は酸解離性基をなしている。

【0068】多環式化合物(C)としては、例えば、下記一般式(4)で表される化合物(以下、「多環式化合物(C4)」という。)、下記一般式(5)で表される化合物(以下、「多環式化合物(C5)」という。)、下記一般式(6)で表される化合物(以下、「多環式化合物(C6)」という。)、下記一般式(7)で表される化合物(以下、「多環式化合物(C7)」という。)、下記一般式(8)で表される化合物(以下、「多環式化合物(C8)」という。)、下記一般式(9)で表される化合物(以下、「多環式化合物(C9)」という。)等を挙げることができる。

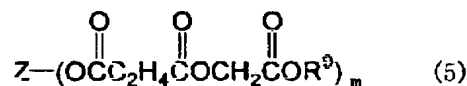
【0069】

【化22】



【0070】

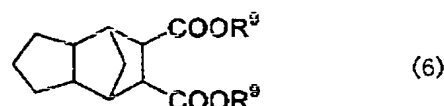
【化23】



〔一般式(5)において、Zは環構成炭素原子の合計数が6～20の多環式炭素環を有するm価の炭化水素基またはその誘導体を示し、mは1～4の整数である。〕

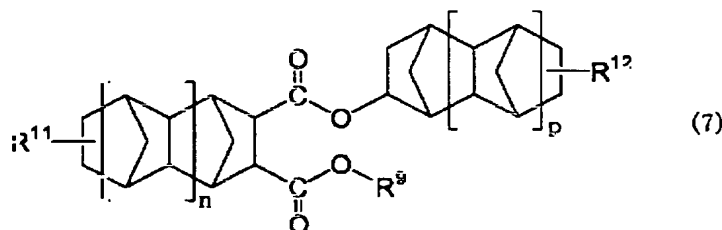
【0071】

【化24】



【0072】

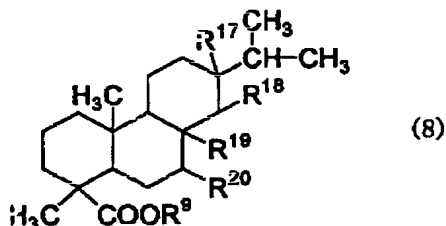
【化25】



〔一般式(7)において、 R^{11} および R^{12} は相互に独立に水素原子、炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のヒドロキシアルキル基、 $-OR^{13}$ (式中、 R^{13} は水素原子、炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または $-CH_2COOR^{14}$ (但し、 R^{14} は水素原子または炭

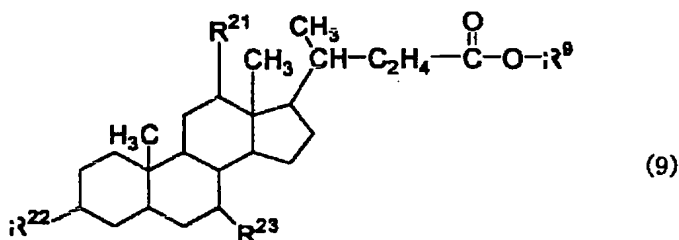
素数1～18のアルキル基である。))、または $-COOR^{15}$ (但し、 R^{15} は水素原子、置換もしくは非置換の炭素数1～20のアルキル基または $-CH_2COOR^{16}$ (但し、 R^{16} は水素原子または炭素数1～18のアルキル基である。))を示し、nおよびpは相互に独立に0～2の整数である。〕

【0073】
【化26】



〔一般式(8)において、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹およびR²⁰は相互に独立に水素原子、ヒドロキシル基、炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基を示す。〕

【0074】
【化27】



〔一般式(9)において、R²¹、R²²およびR²³は相互に独立に水素原子またはヒドロキシル基を示し、かつR²¹、R²²およびR²³の少なくとも1つがヒドロキシル基である。〕

【0075】環式化合物(C4)の具体例としては、
1, 2-アダマンタンジカルボン酸ジ-*tert*-ブチル、
1, 3-アダマンタンジカルボン酸ジ-*tert*-ブチル、
1, 4-アダマンタンジカルボン酸ジ-*tert*-ブチル、
2, 2-アダマンタンジカルボン酸ジ-*tert*-ブチル、
2, 4-アダマンタンジカルボン酸ジ-*tert*-ブチル、
2, 9-アダマンタンジカルボン酸ジ-*tert*-ブチル、
1, 2-アダマンタンジカルボン酸ジ-*tert*-ブトキシカルボニルメチル、
1, 3-アダマンタンジカルボン酸ジ-*tert*-ブトキシカルボニルメチル、
1, 4-アダマンタンジカルボン酸ジ-*tert*-ブトキシカルボニルメチル、
2, 2-アダマンタンジカルボン酸ジ-*tert*-ブトキシカルボニルメチル、
2, 4-アダマンタンジカルボン酸ジ-*tert*-ブトキシカルボニルメチル、
2, 9-アダマンタンジカルボン酸ジ-*tert*-ブトキシカルボニルメチル、

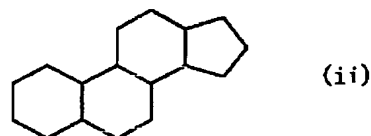
【0076】1-*tert*-ブトキシカルボニル-2-*tert*-ブトキシカルボニルメトキシカルボニルアダマンタン、
1-*tert*-ブトキシカルボニル-3-*tert*-ブトキシカルボニルメトキシカルボニルアダマンタン、
1-*tert*-ブトキシカルボニル-4-*tert*-ブトキシカルボニルメトキシカルボニルアダマンタン、
2-*tert*-ブトキシカルボニル-2-*tert*-ブトキシカルボニルメトキシカルボニルアダマンタン、
2-*tert*-ブトキシカルボニル-4-*tert*-ブトキシカルボニルメトキシカルボニルアダマンタン、
2-*tert*-ブトキシカルボニル-9-*tert*-ブトキシカルボニルメトキシカルボニルアダマンタン、
1-*tert*-ブトキシカルボニルメトキシカルボニル-2-*tert*-ブトキシカルボニルアダマンタン、
1-*tert*-ブトキシカルボニルメトキシカルボニル-4-*tert*-ブトキシカルボニルアダマンタン等を挙げることができる。

【0077】これらの多環式化合物(C4)のうち、特に、1, 3-アダマンタンジカルボン酸ジ-*tert*-ブチル、1, 3-アダマンタンジカルボン酸ジ-*tert*-ブトキシカルボニルメチル等が好ましい。

【0078】多環式化合物(C4)は、例えば1, 3-アダマンタンジカルボン酸ジ-*tert*-ブチルの場合、窒素雰囲気下で、テトラヒドロフラン中に1, 3-アダマンタンジカルボン酸を溶解し、この溶液にトリフルオロ酢酸無水物を氷冷下で滴下して、室温にて攪拌したのち、*tert*-ブタノールのテトラヒドロフラン溶液を氷冷下で滴下し、例えば一終夜室温で攪拌して反応させることにより合成することができる。また、1, 3-アダマンタンジカルボン酸ジ-*tert*-ブトキシカルボニルメチルの場合は、テトラヒドロフラン中で、1, 3-アダマンタンジカルボン酸とプロモ酢酸-*tert*-ブチルとを、炭酸カリウム触媒の存在下で反応させることにより合成することができる。

【0079】次に、脂環式化合物(C5)において、Zの環構成炭素原子の合計数が6～20の多環式炭素環を有するm価の炭化水素基としては、例えば、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロデカン、アダマンタンや、下記式(ii)で表される基等の多環式炭素環に由来する基；

【0080】
【化28】



【0081】これらの多環式炭素環を、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*tert*-ブチル基等の炭素数1～8の直鎖状、分岐状ま

たは環状のアルキル基の1種以上あるいは1個以上で置換した基に由来する炭化水素基等を挙げることができる。多環式化合物(C5)において、 m 個の基 $-OCOC_2H_4COOCH_2COOR^3$ は、前記 m 個の炭化水素基中の多環式炭素環に結合しても、あるいは該多環式炭素環を置換するアルキル基に結合してもよい。

【0082】また、Zの環構成炭素原子の合計数が6～20の多環式炭素環を有する m 個の炭化水素基の誘導体としては、例えば、ヒドロキシル基；カルボキシル基；オキソ基；ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、1-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基等の炭素数1～4のヒドロキシアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 i -プロポキシ基、 n -ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、 t -ブトキシ基等の炭素数1～4のアルコキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、 n -プロポキシカルボニル基、 i -プロポキシカルボニル基、 n -ブトキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニル基、 t -ブトキシカルボニル基等の炭素数2～5のアルコキシカルボニル基；メトキシカルボニルメトキシカルボニル基、エトキシカルボニルメトキシカルボニル基、 n -プロポキシカルボニルメトキシカルボニル基、 i -プロポキシカルボニルメトキシカルボニル基、 n -ブトキシカルボニルメトキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニルメトキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニルメトキシカルボニル基、 t -ブトキシカルボニルメトキシカル

ボニル基等の炭素数4～7のアルコキシカルボニルメトキシカルボニル基等の置換基を1種以上あるいは1個以上有する基を挙げることができる。これらの置換基は、前記 m 個の炭化水素基中の多環式炭素環に結合しても、あるいは該多環式炭素環を置換するアルキル基に結合してもよい。

【0083】前記置換基のうち、ヒドロキシル基、1-メチルプロポキシカルボニルメトキシカルボニル基、 t -ブトキシカルボニルメトキシカルボニル基等が好ましく、特にヒドロキシル基が好ましい。また、多環式化合物(C5)における m としては、1または2が好ましい。なお、置換基として(1-分岐アルコキシ)-C(=O)CH₂-OCO基を有する場合、その1-分岐アルコキシ基とCOCH₂との間および(1-分岐アルコキシ)-COCH₂とOCOとの間も、酸の存在下で解離する。

【0084】多環式化合物(C5)の具体例としては、下記式(5-1)～(5-4)で表される化合物等を挙げることができる。

【0085】

【化29】



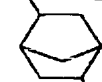
(5-1)



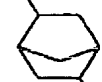
(5-2)

【0086】

【化30】



(5-3)



(5-4)



【0087】

【化31】



(5-5)



(5-6)

【0088】

【化32】



(5-7)



(5-8)



(5-9)



(5-10)



【0090】

【化34】



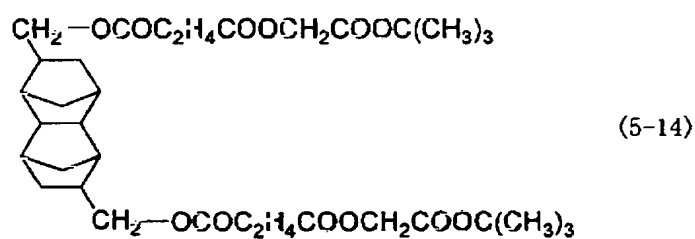
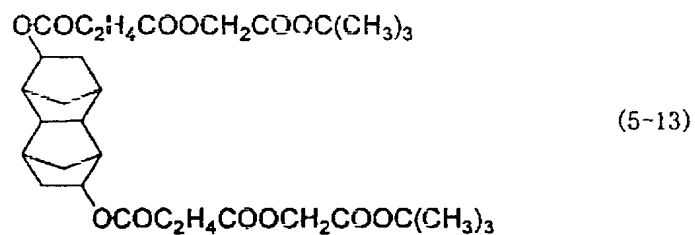
(5-11)



(5-12)

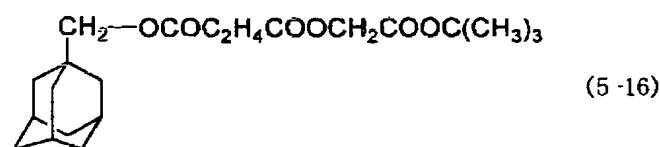
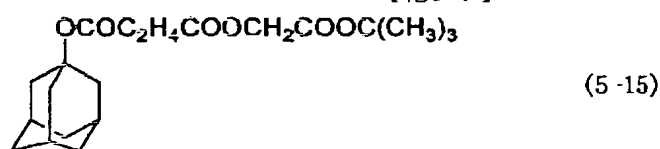
【0091】

【化35】



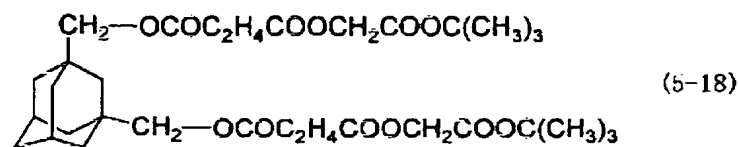
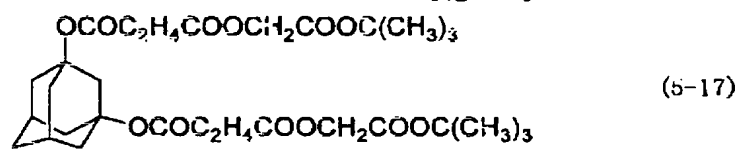
【0092】

【化36】



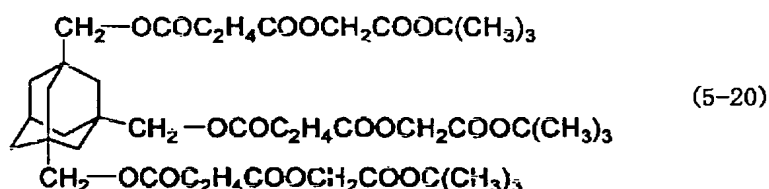
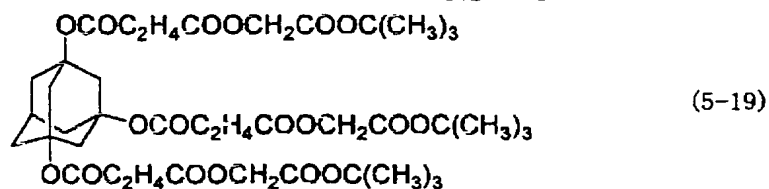
【0093】

【化37】



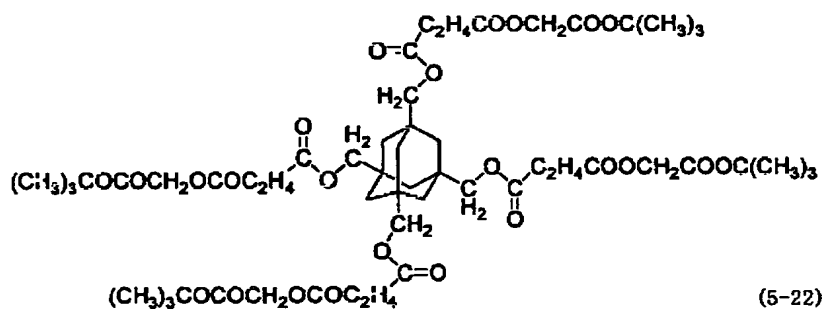
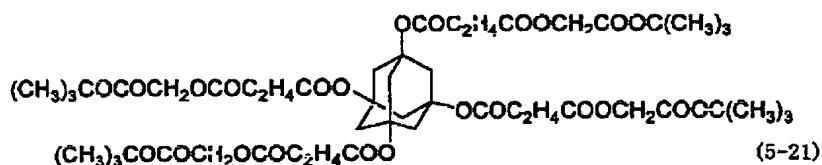
【0094】

【化38】



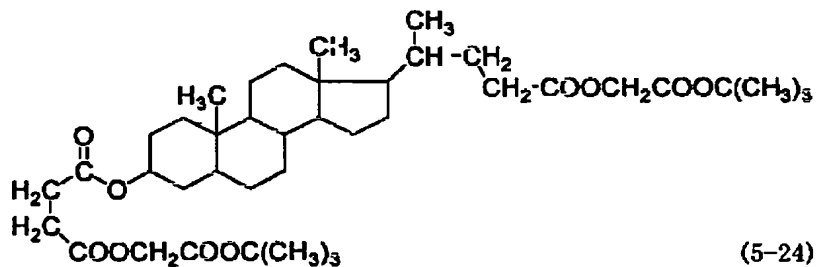
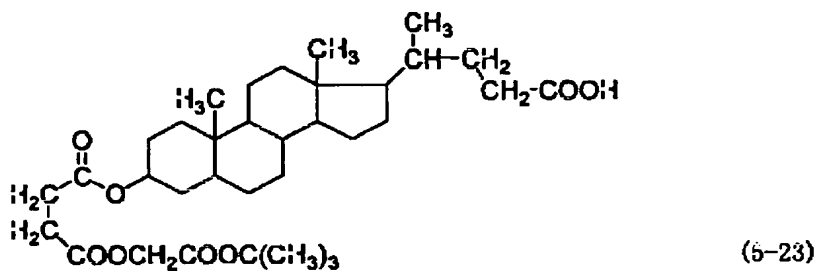
【0095】

【化39】



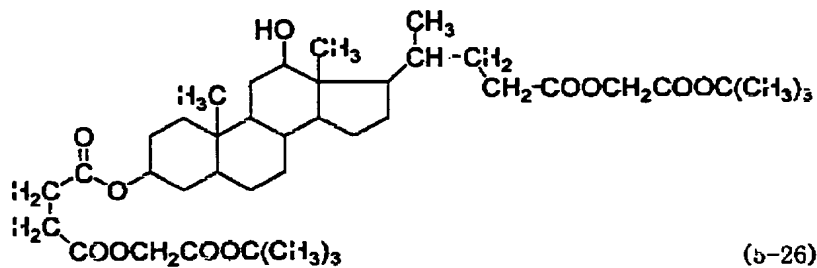
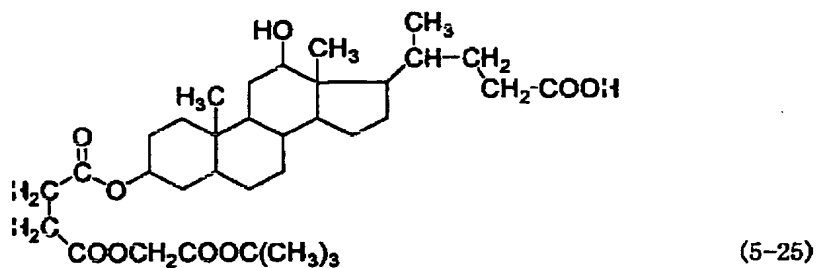
【 0096 】

【 化 40 】



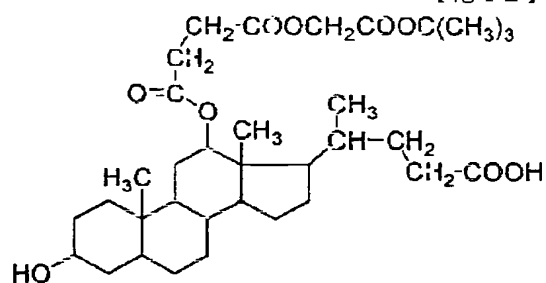
【 0097 】

【 化 41 】

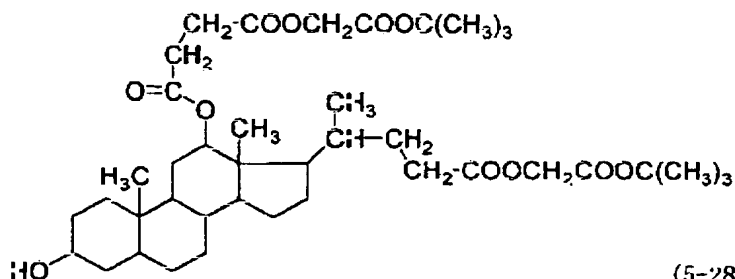


【0098】

【化42】



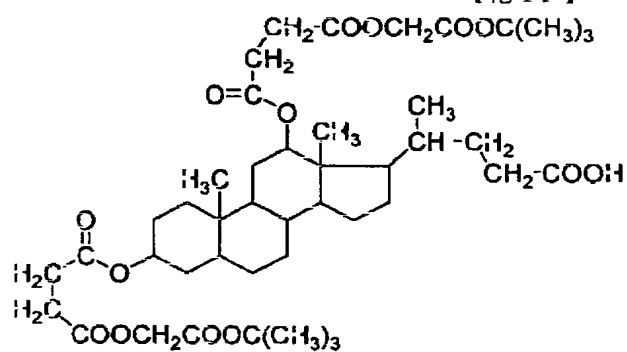
(5-27)



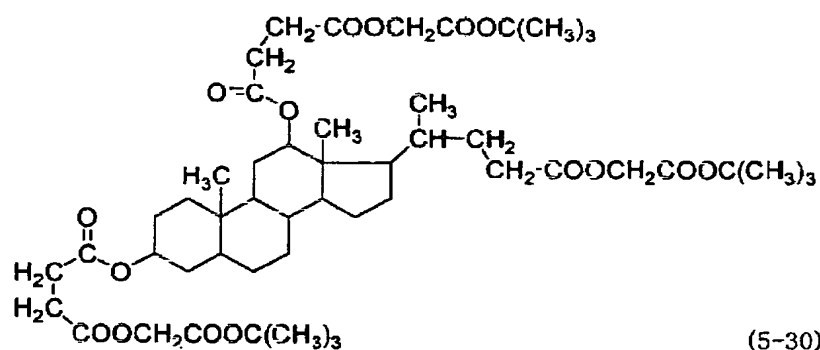
(5-28)

【0099】

【化43】



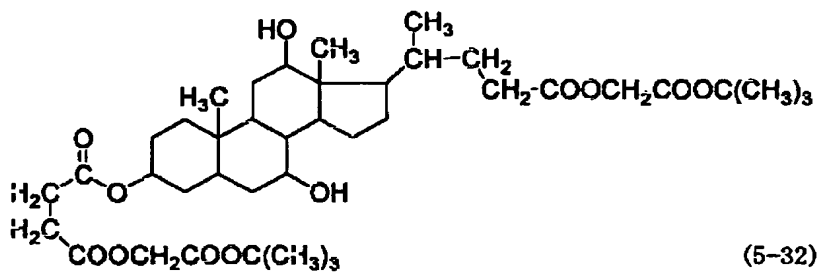
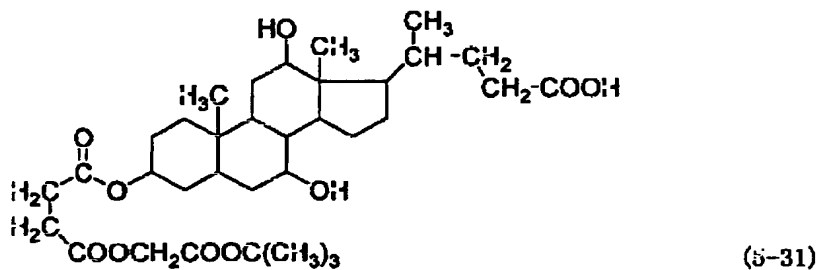
(5-29)



(5-30)

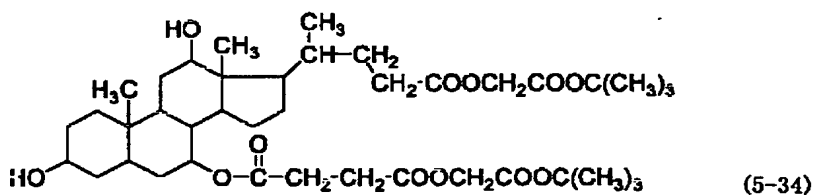
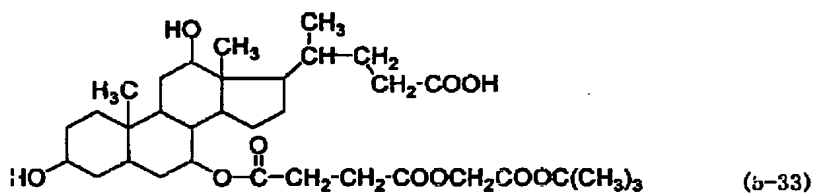
【0100】

【化44】



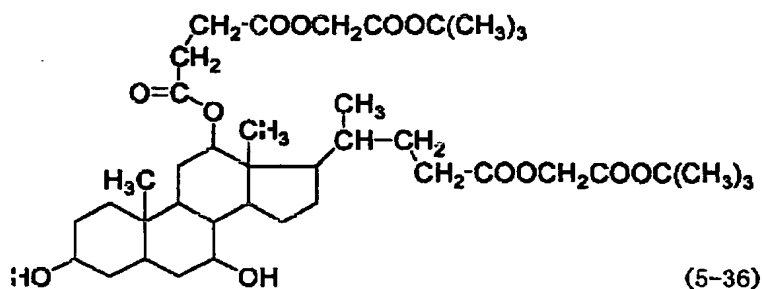
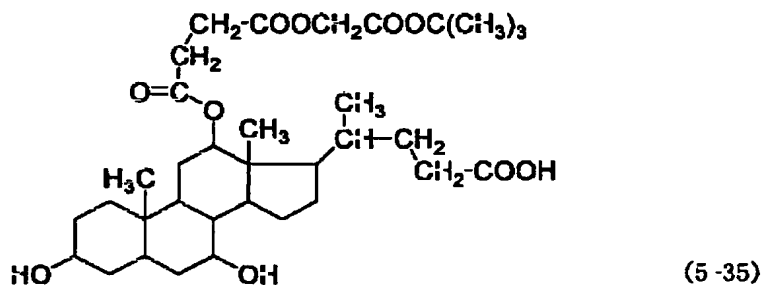
【0101】

【化45】



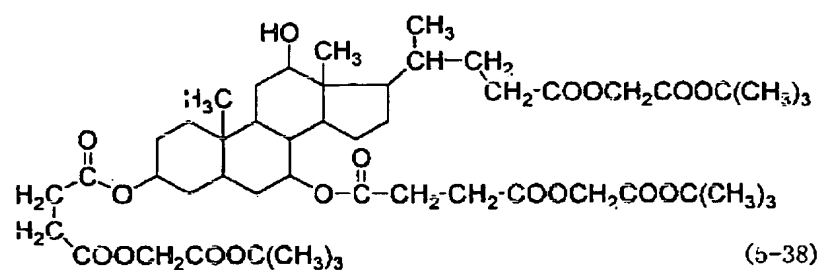
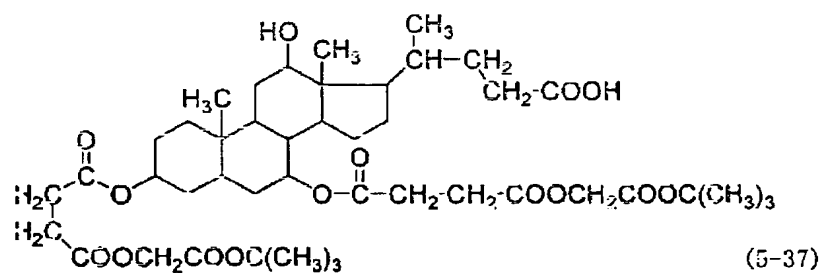
【0102】

【化46】



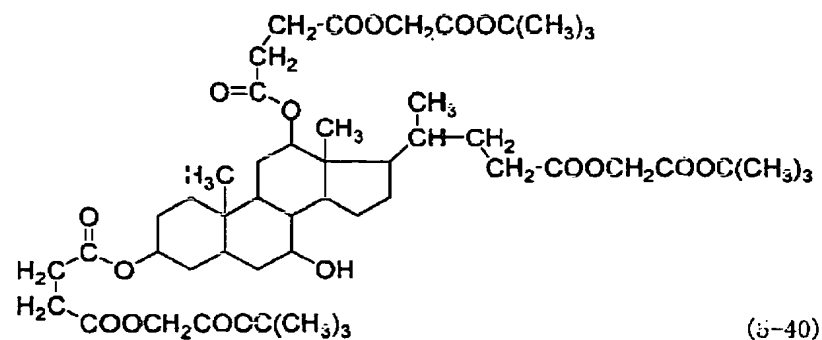
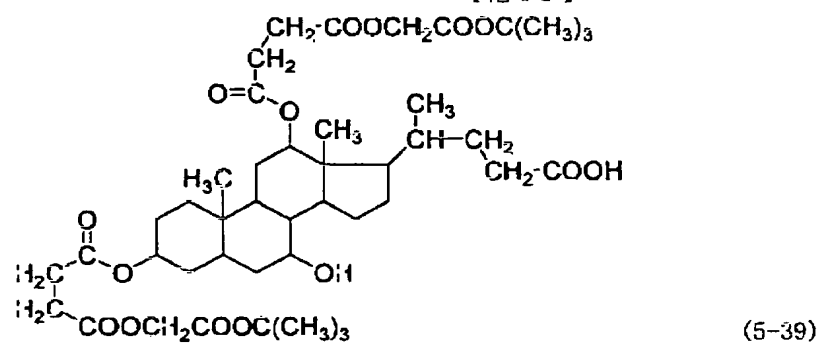
【0103】

【化47】



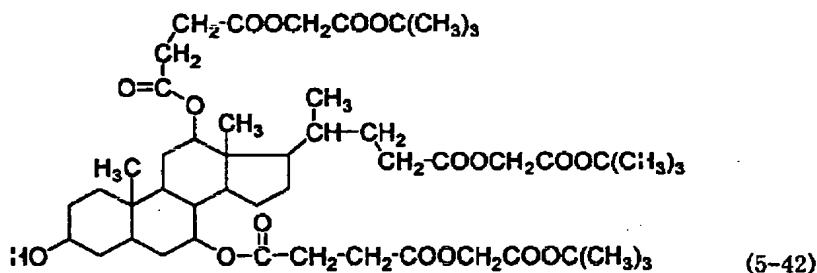
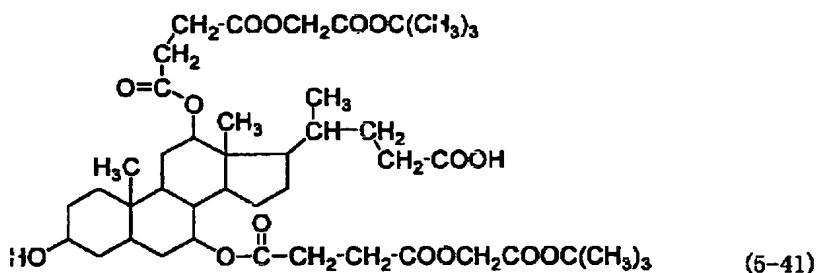
【0104】

【化48】



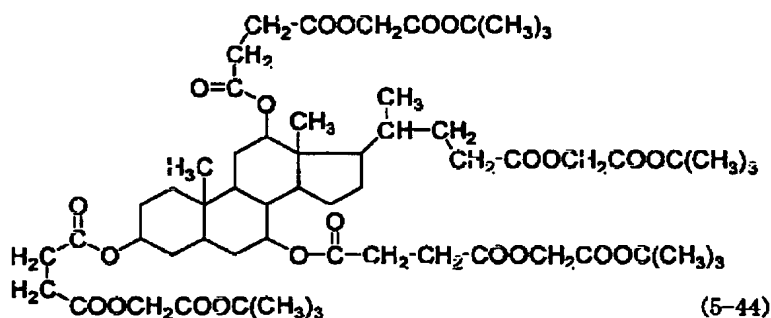
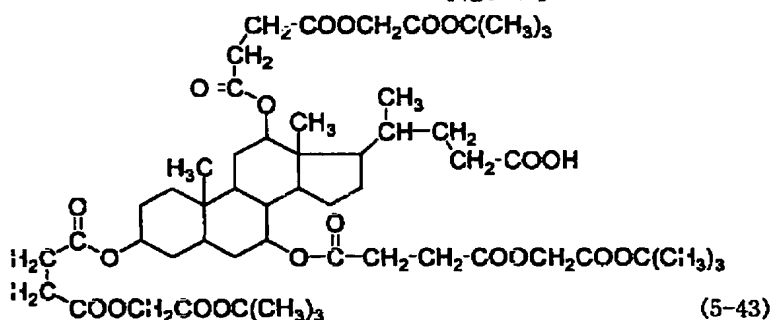
【0105】

【化49】



【0106】

【化50】



【0107】これらの多環式化合物（C5）のうち、式（5-9）、式（5-10）、式（5-13）、式（5-14）、式（5-17）、式（5-18）、式（5-21）、式（5-22）、式（5-24）、式（5-30）または式（5-44）で表される化合物等が好ましく、特に、式（5-10）、式（5-17）、式（5-21）、式（5-24）、式（5-30）または式（5-44）で表される化合物等が好ましい。

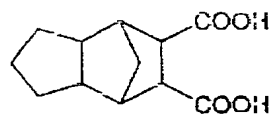
【0108】多環式化合物（C5）は、例えば、脂環式炭素環を有するアルコールと無水こはく酸とを反応させ、その反応生成物にさらにブromo酢酸n-ブチルを反応させることにより合成することができる。より具体的には、例えば前記式（5-30）で表される化合物は、窒素

雰囲気下、酢酸n-ブチル中で、デオキシコール酸と無水こはく酸とを、還流下にて反応させ、析出した白色固体を酢酸n-ブチルに溶解して数回水洗したのち、溶剤を留去し、その後テトラヒドロフラン、蒸留水、炭酸カリウムおよびブromo酢酸n-ブチルを加えて、数時間反応させることにより合成することができる。

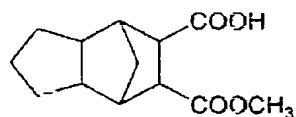
【0109】次に、多環式化合物（C6）の具体例としては、下記式（6-1）～（6-29）で表される化合物等を挙げる事ができる。

【0110】

【化51】



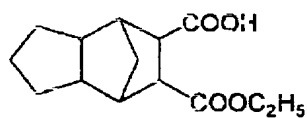
(6-1)



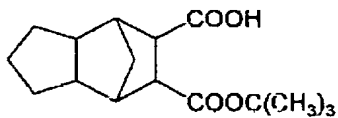
(6-2)

【0111】

【化52】



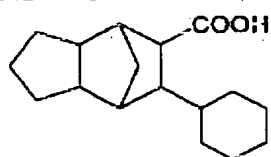
(6-3)



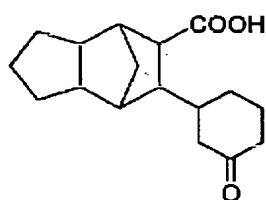
(6-4)

【0112】

【化53】



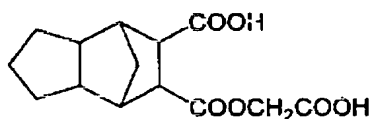
(6-5)



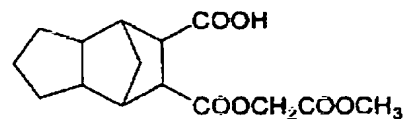
(6-6)

【0113】

【化54】

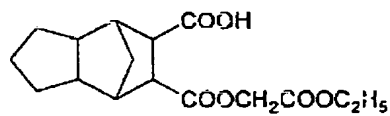


(6-7)



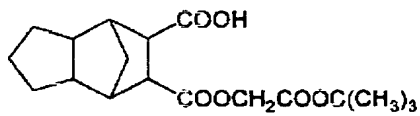
(6-8)

【0114】



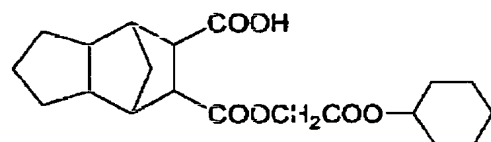
(6-9)

【化55】



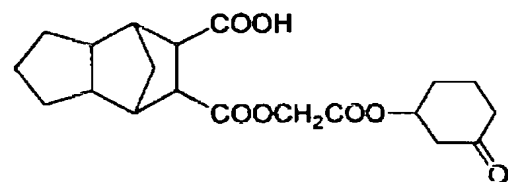
(6-10)

【0115】



(6-11)

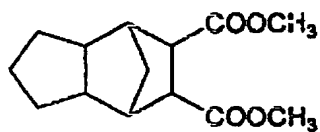
【化56】



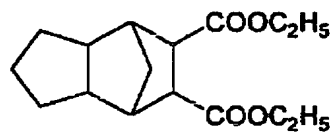
(6-12)

【0116】

【化57】



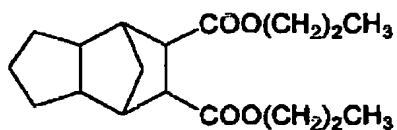
(6-13)



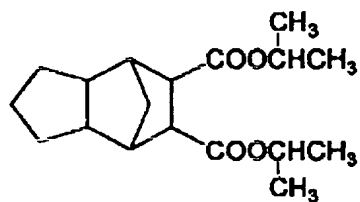
(6-14)

【0117】

【化58】



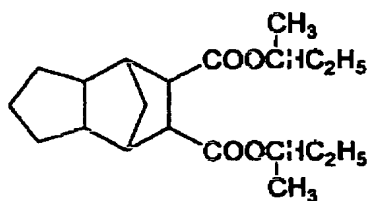
(6-15)



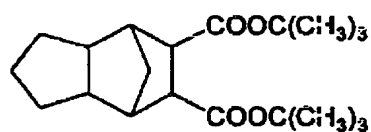
(6-16)

【0118】

【化59】



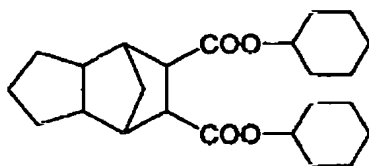
(6-17)



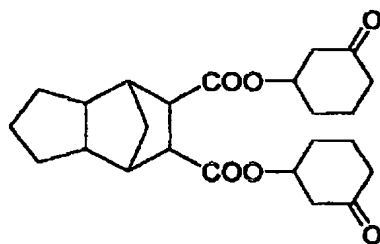
(6-18)

【0119】

【化60】



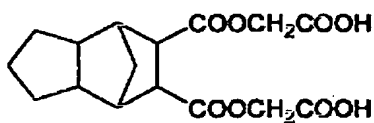
(6-19)



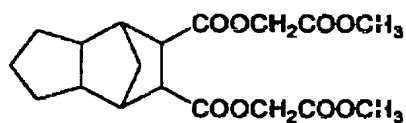
(6-20)

【0120】

【化61】



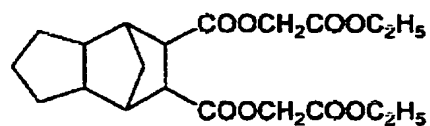
(6-21)



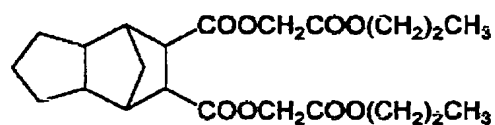
(6-22)

【0121】

【化62】



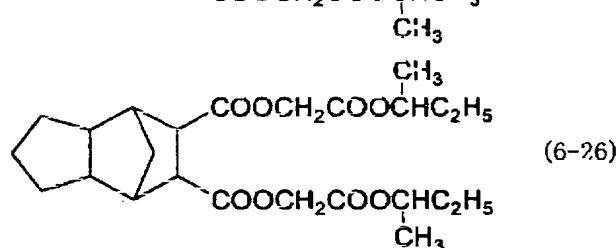
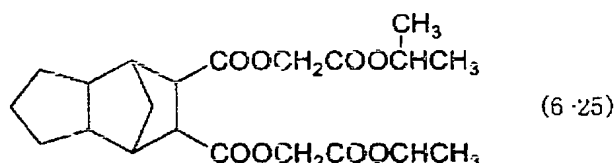
(6-23)



(6-24)

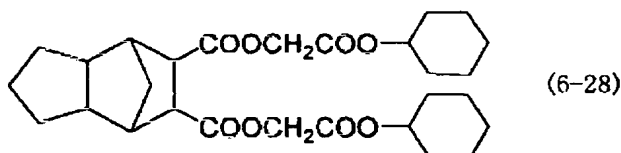
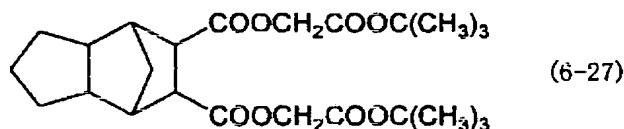
【0122】

【化63】



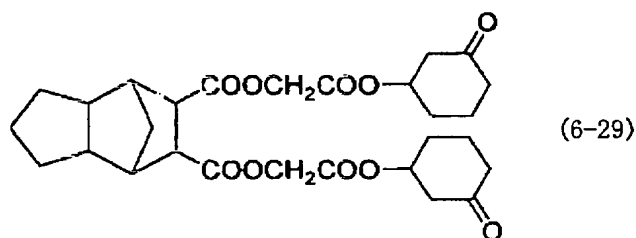
【0123】

【化64】



【0124】

【化65】



【0125】これらの多環式化合物(C6)のうち、特に、式(6-18)または式(6-27)で表される化合物等が好ましい。

【0126】多環式化合物(C6)のうち、式(6-1)で表される化合物は入手可能であり、それ以外の多環式化合物(C6)は、式(6-1)で表される化合物を出発物質として合成することができる。例えば、式(6-18)で表される化合物は、式(6-1)で表される化合物とカリウム α -ブトキシドとを、塩化チオニル等の触媒の存在下、高温にて反応させることにより合成することができる、また式(6-27)で表される化合物は、式(6-1)で表される化合物とブromo酢酸 α -ブチルとを、炭酸カリウム等の触媒の存在下で反応させることにより合成することができる。

【0127】次に、多環式化合物(C7)において、 R^{11} および R^{12} の結合位置は、 n および p が0の場合は、一般式(7)中の2つの炭素環を結ぶ2価のカルボニル

オキシ基あるいは2価のオキシカルボニル基の位置を2位としたとき、5位または6位にあり、 n および p が1の場合は、一般式(7)中の2つの炭素環を結ぶ2価のカルボニルオキシ基あるいは2価のオキシカルボニル基の位置を3位としたとき、8位または9位にあり、さらに n および p が2の場合は、一般式(7)中の2つの炭素環を結ぶ2価のカルボニルオキシ基あるいは2価のオキシカルボニル基の位置を3位としたとき、10位または11位にある。

【0128】多環式化合物(C7)において、 R^{11} および R^{12} の炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、 t -ブチル基等を挙げることができる。また、 R^{11} および R^{12} の炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のヒドロキシアルキル基としては、例えば、ヒドロキシメチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、1-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基等を挙げることができる。

【0129】また、 R^{11} および R^{12} の $-OR^{13}$ のうち、 R^{13} が炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基である基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 i -プロポキシ基、 n -ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、 t -ブトキシ基等を挙げることができる。また、 R^{11} および R^{12} の $-OR^{13}$ のうち、 R^{13} が $-CH_2COOR^{14}$ である基としては、例えば、カルボキシメトキシ基や、メトキシカルボニルメトキシ基、エトキシカルボニルメトキシ基、 n -プロポキシカルボニルメトキシ基、 i -プロポキシカルボニルメトキシ基、 n -ブトキシカルボニルメトキシ基、2-メチルプロポキシカルボニルメトキシ基、1-メチルプロポキシカルボニルメトキシ基、 t -ブトキシカルボニルメトキシ基、 n -ペンチルオキシカルボニルメトキシ基、 n -ヘキシルオキシカルボニルメトキシ基、 n -オクチルオキシカルボニルメトキシ基、 n -デシルオキシカルボニルメトキシ基、 n -ドデシルオキシカルボニルメトキシ基、 n -テトラデシルオキシカルボニルメトキシ基、 n -ヘキサデシルオキシカルボニルメトキシ基、 n -オクタデシルオキシカルボニルメトキシ基、シクロペンチルオキシカルボニルメトキシ基、シクロヘキシルオキシカルボニルメトキシ基、シクロオクチルオキシカルボニルメトキシ基等の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシカルボニルメトキシ基を挙げることができる。

【0130】また、 R^{11} および R^{12} の $-COOR^{15}$ のうち、 R^{15} が置換もしくは非置換の炭素数1~20のアルキル基である基としては、例えば、メトキシカルボニル

基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、*i*-プロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基、*n*-ペンチルオキシカルボニル基、*n*-ヘキシルオキシカルボニル基、*n*-オクチルオキシカルボニル基、*n*-デシルオキシカルボニル基、*n*-ドデシルオキシカルボニル基、*n*-テトラデシルオキシカルボニル基、*n*-ヘキサデシルオキシカルボニル基、*n*-オクタデシルオキシカルボニル基、*n*-エイコシルオキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、シクロオクチルオキシカルボニル基等の直鎖状、分岐状もしくは環状の非置換アルコキシカルボニル基；これらの非置換アルコキシカルボニル基中のアルコキシル基を、ヒドロキシル基、カルボキシル基、オキソ基、ヒドロキシメチル基、炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基等の置換基の1種以上あるいは1個以上で置換した誘導体を挙げることができる。

【0131】また、 R^{11} および R^{12} の $-COOR^{15}$ のうち、 R^{15} が $-CH_2COOR^{16}$ である基としては、例えば、カルボキシメトキシカルボニル基や、メトキシカルボニルメトキシカルボニル基、エトキシカルボニルメトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニルメトキシカルボニル基、*i*-プロポキシカルボニルメトキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニルメトキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニルメトキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニルメトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニルメトキシカルボニル基、*n*-ペンチルオキシカルボニルメトキシカルボニル基、*n*-ヘキシルオキシカルボニルメトキシカルボニル基、*n*-オクチルオキシカルボニルメトキシカルボニル

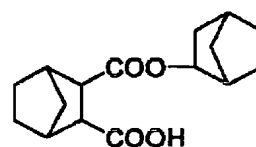
基、*n*-デシルオキシカルボニルメトキシカルボニル基、*n*-ドデシルオキシカルボニルメトキシカルボニル基、*n*-テトラデシルオキシカルボニルメトキシカルボニル基、*n*-ヘキサデシルオキシカルボニルメトキシカルボニル基、*n*-オクタデシルオキシカルボニルメトキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニルメトキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニルメトキシカルボニル基、シクロオクチルオキシカルボニルメトキシカルボニル基等の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシカルボニルメトキシカルボニル基を挙げることができる。

【0132】多環式化合物(C7)における R^{11} および R^{12} としては、それぞれ、水素原子、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシル基、*t*-ブトキシカルボニルメトキシ基、*t*-ブトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニルメトキシカルボニル基等が好ましい。また、多環式化合物(C7)における n および p としては、それぞれ、0または1が好ましい。

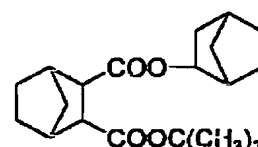
【0133】多環式化合物(C7)の具体例としては、下記式(7-1)~(7-208)で表される化合物等を挙げることができる。

【0134】

【化66】



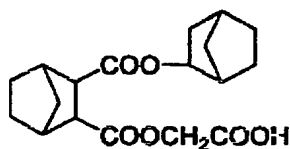
(7-1)



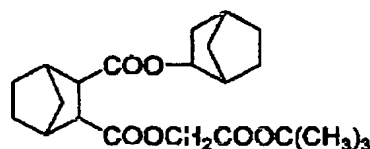
(7-2)

【0135】

【化67】

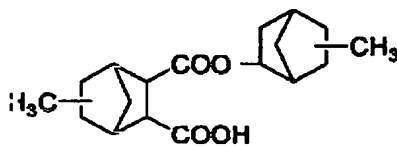


(7-3)

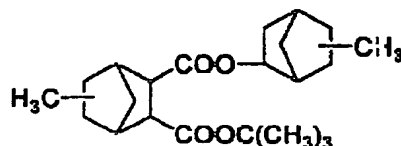


(7-4)

【化68】



(7-5)

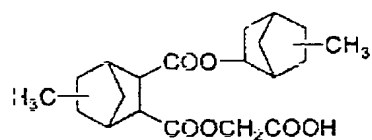


(7-6)

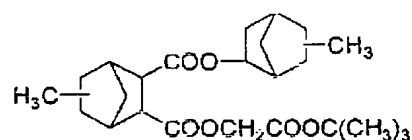
【化69】

【0136】

【0137】



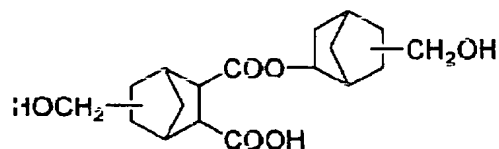
(7-7)



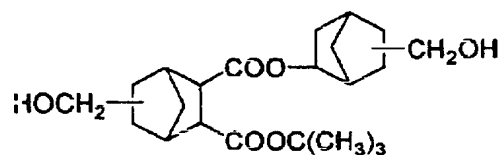
(7-8)

【0138】

【化70】



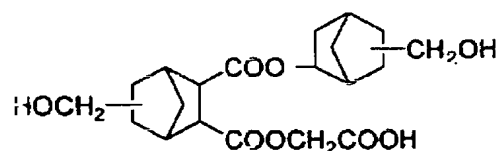
(7-9)



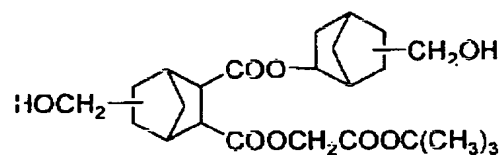
(7-10)

【0139】

【化71】



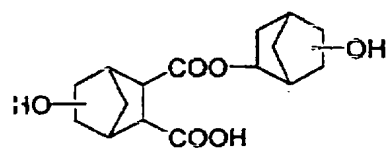
(7-11)



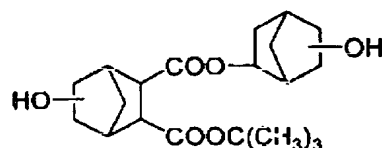
(7-12)

【0140】

【化72】



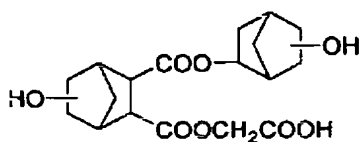
(7-13)



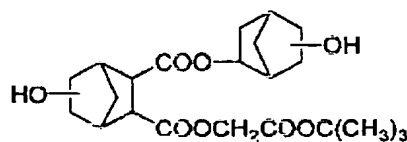
(7-14)

【0141】

【化73】



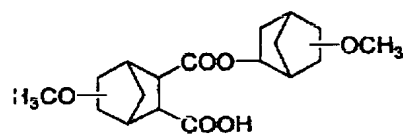
(7-15)



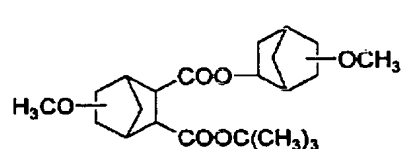
(7-16)

【0142】

【化74】



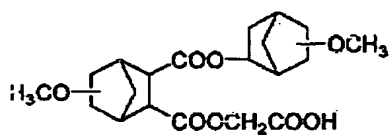
(7-17)



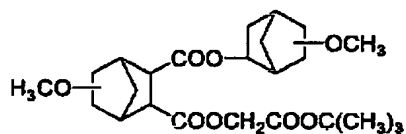
(7-18)

【0143】

【化75】



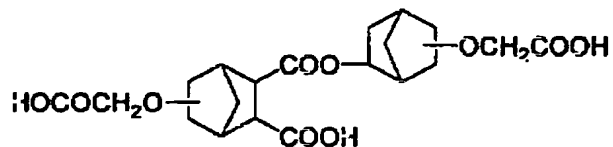
(7-19)



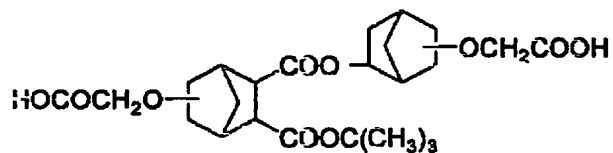
(7-20)

【0144】

【化76】



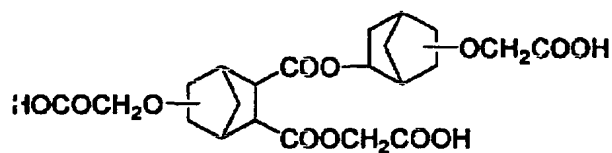
(7-21)



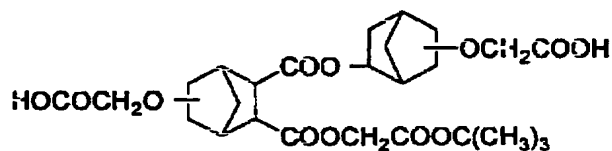
(7-22)

【0145】

【化77】



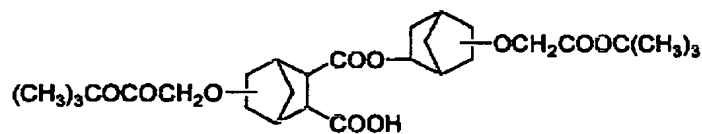
(7-23)



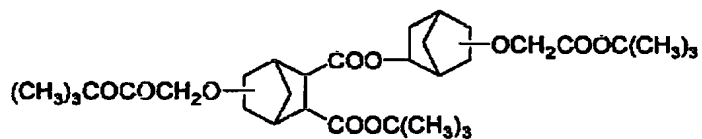
(7-24)

【0146】

【化78】



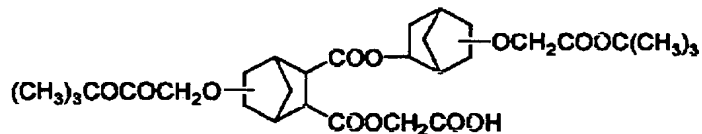
(7-25)



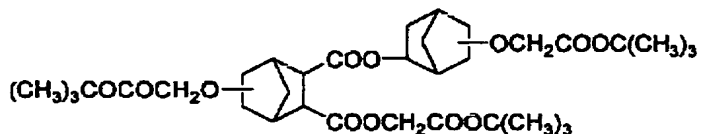
(7-26)

【0147】

【化79】



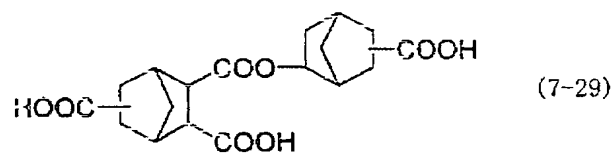
(7-27)



(7-28)

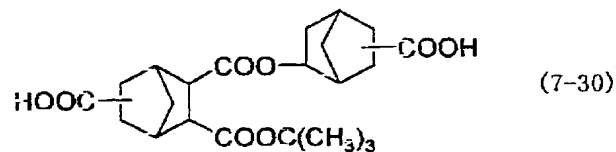
【0148】

【化80】



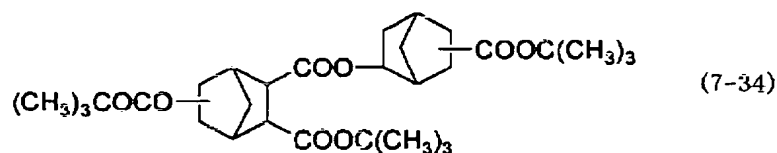
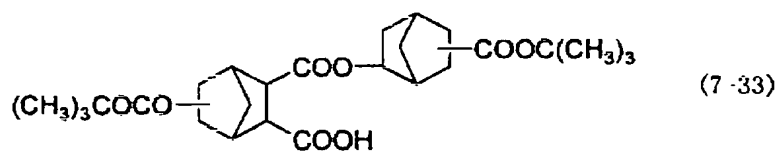
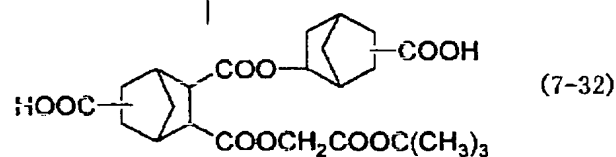
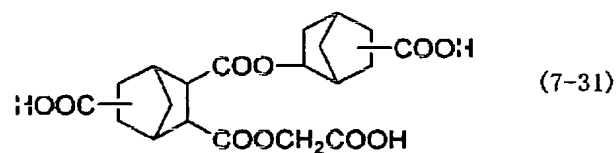
【0150】

【化S2】



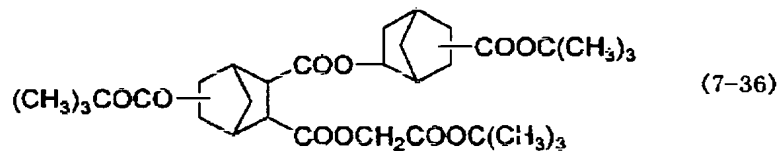
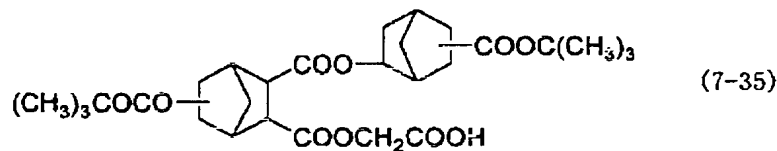
【0149】

【化S1】



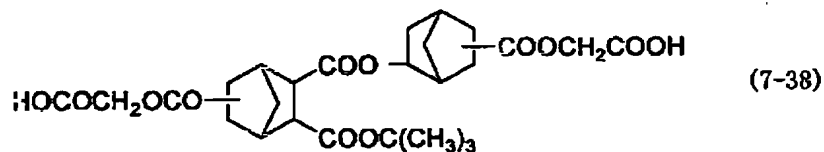
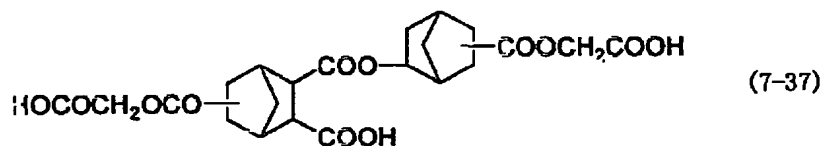
【0151】

【化S3】



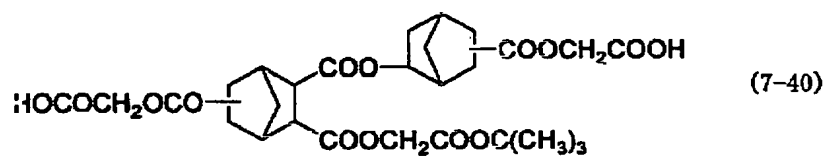
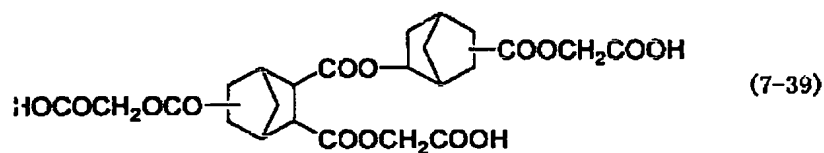
【0152】

【化S4】



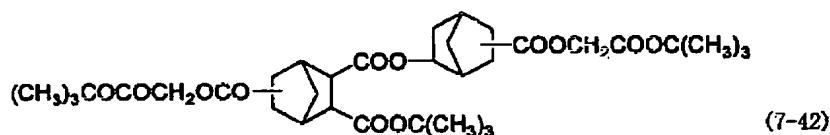
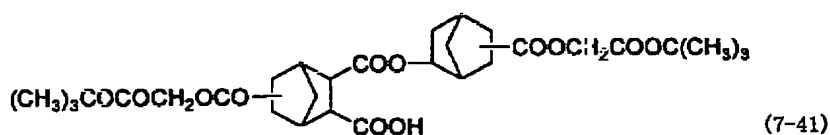
【0153】

【化85】



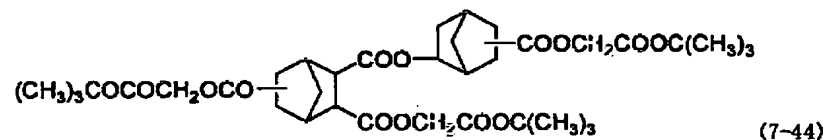
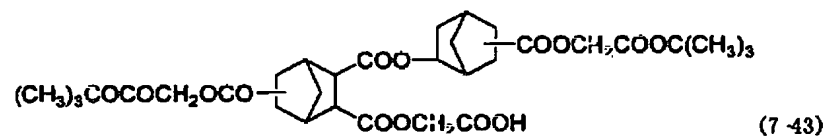
【0154】

【化86】



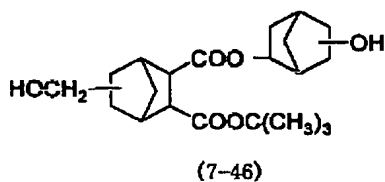
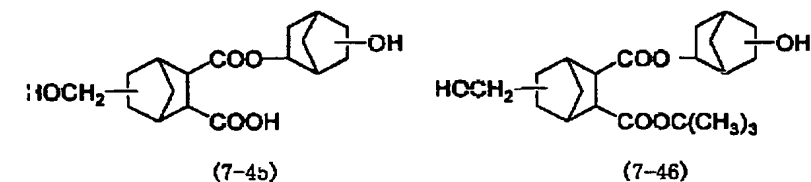
【0155】

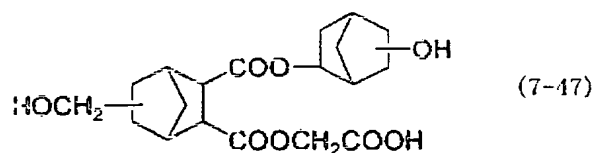
【化87】



【0156】

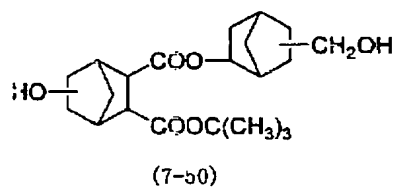
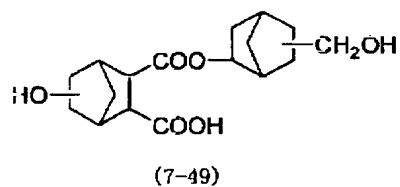
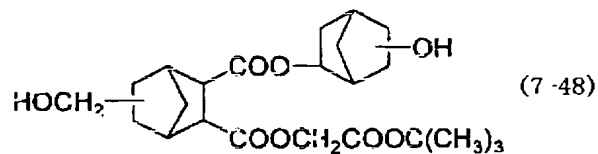
【化88】

【0157】
【化89】



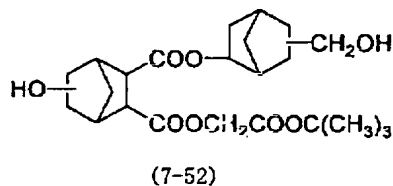
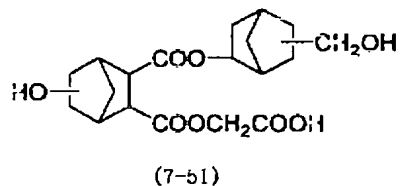
【0158】

【化90】



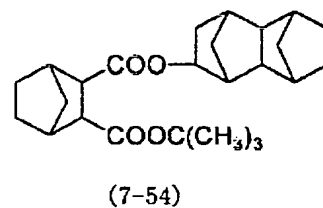
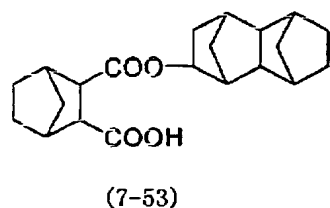
【0159】

【化91】



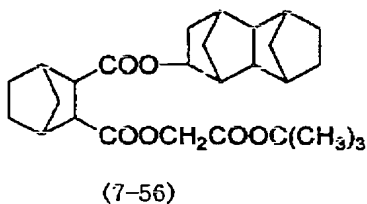
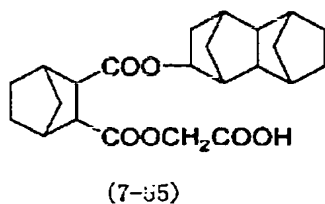
【0160】

【化92】



【0161】

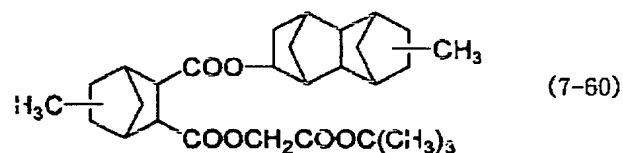
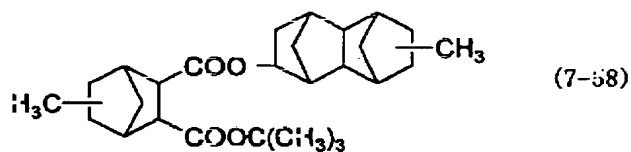
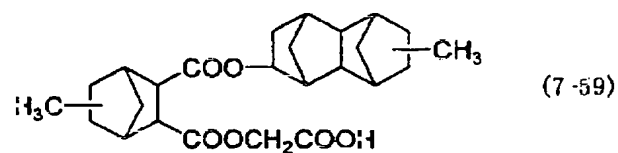
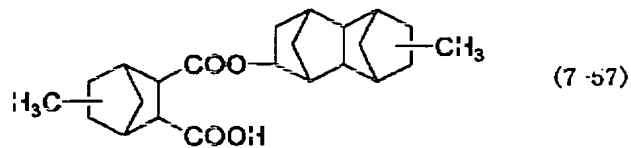
【化93】



【0162】

【化95】

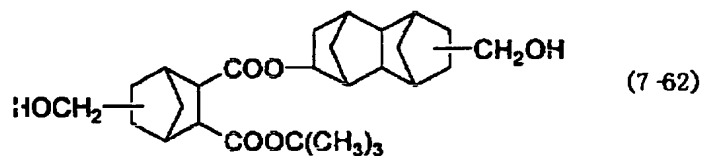
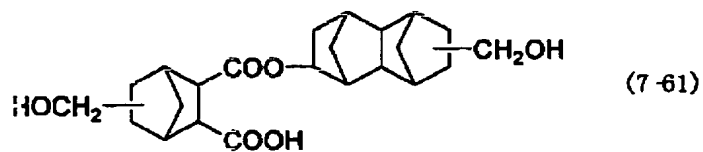
【化94】



【0163】

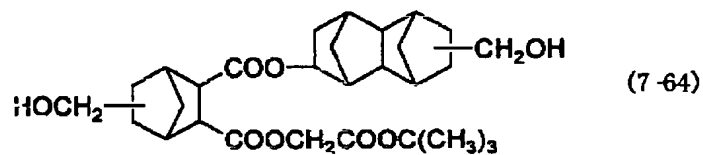
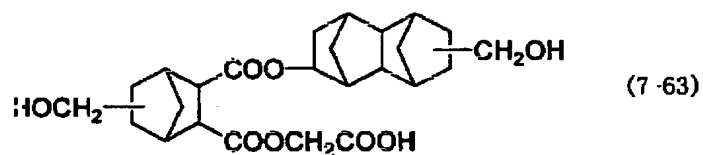
【0164】

【化96】



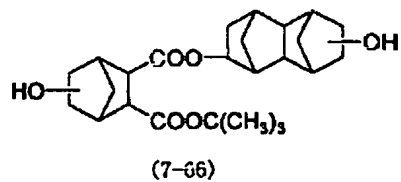
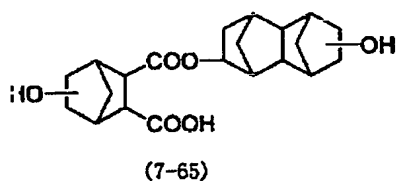
【0165】

【化97】



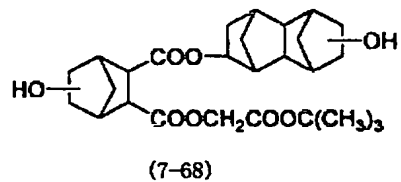
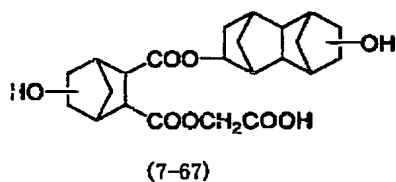
【0166】

【化98】



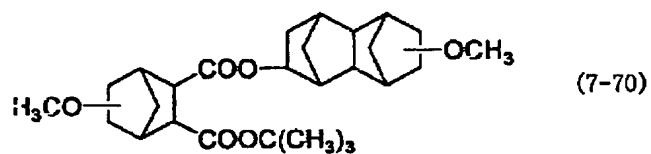
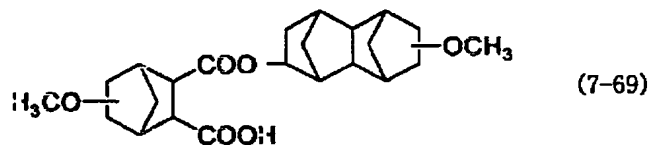
【0167】

【化99】



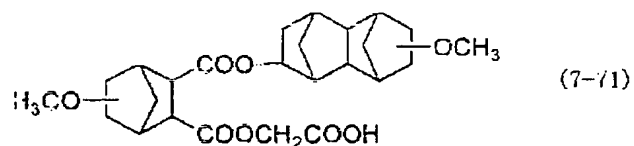
【0168】

【化100】



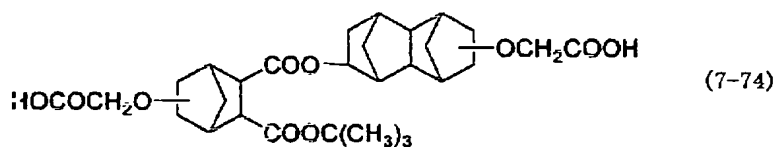
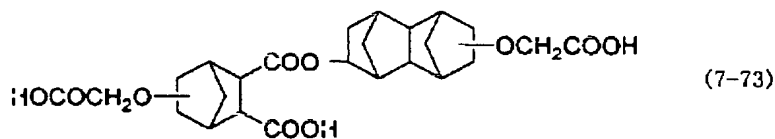
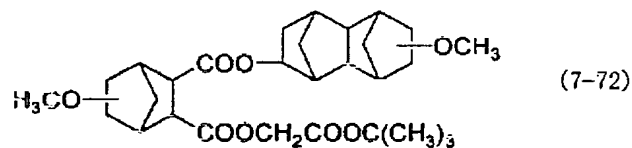
【0169】

【化101】



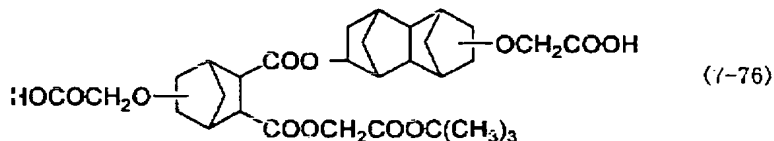
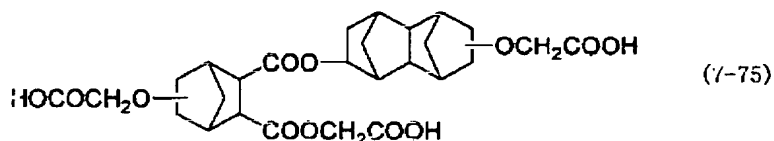
【0170】

【化102】



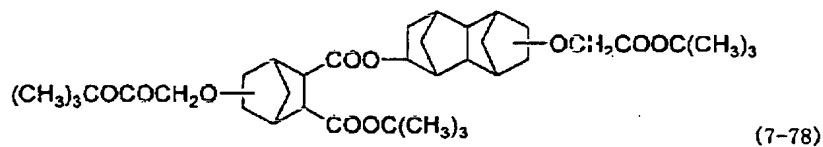
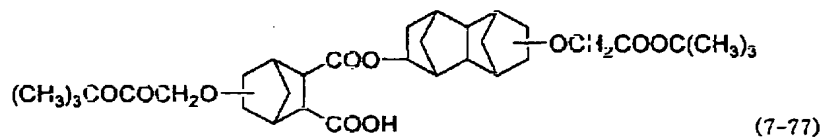
【0171】

【化103】



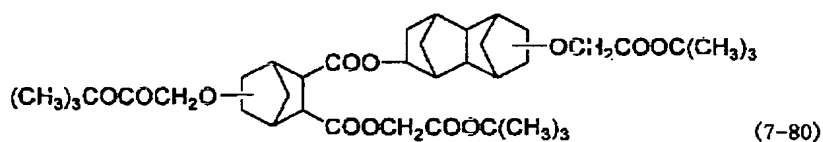
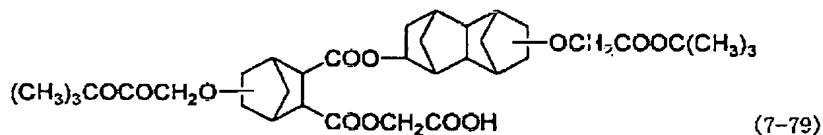
【0172】

【化104】



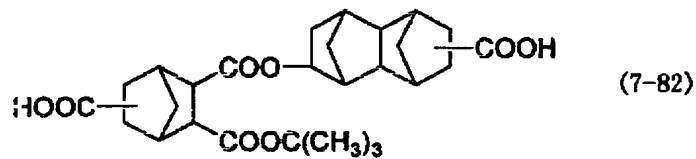
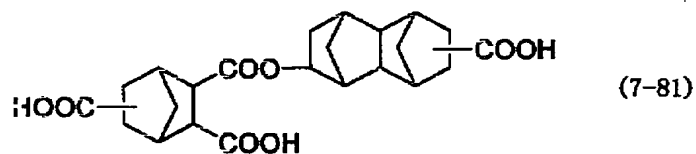
【0173】

【化105】



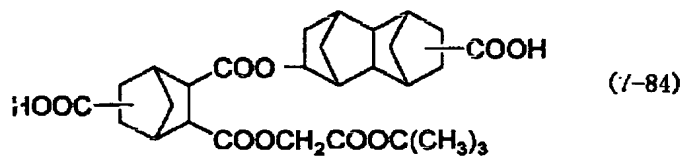
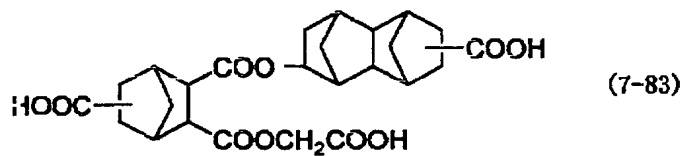
【0174】

【化106】



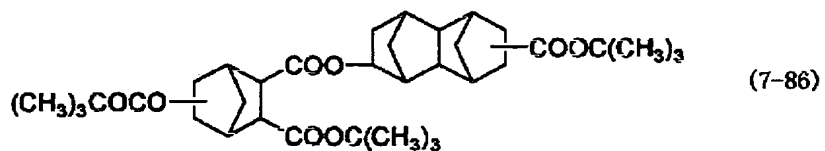
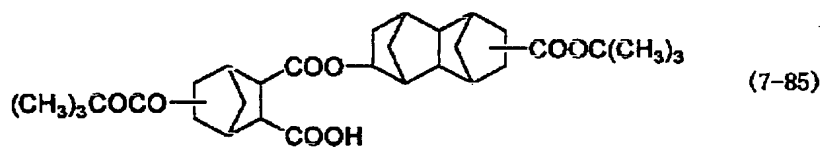
【0175】

【化107】



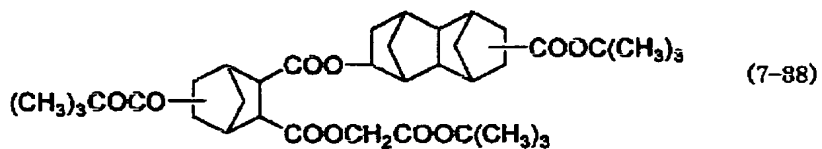
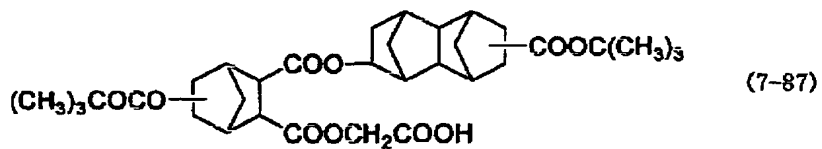
【0176】

【化108】



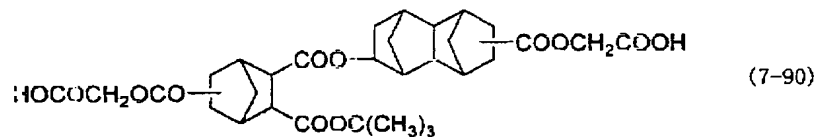
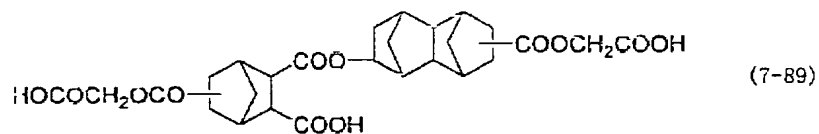
【0177】

【化109】



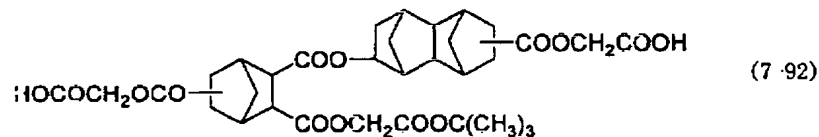
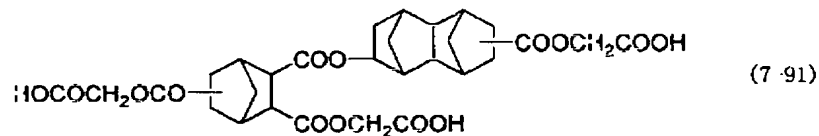
【0178】

【化110】



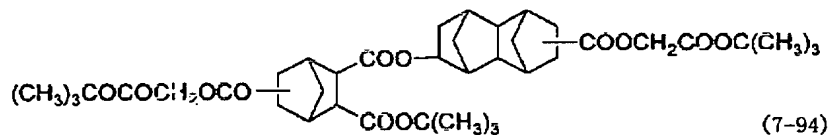
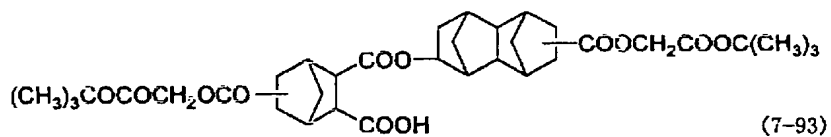
【0179】

【化111】



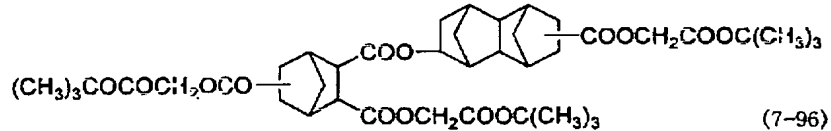
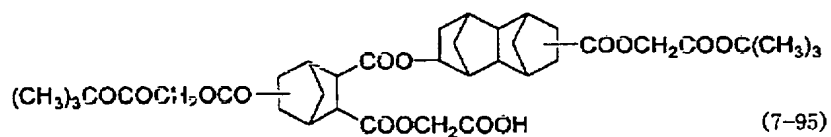
【0180】

【化112】



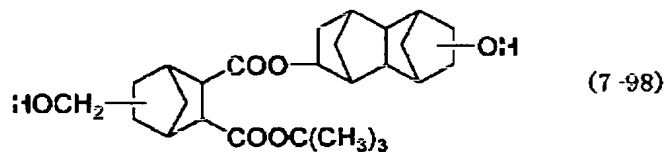
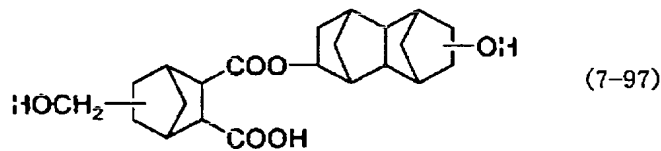
【0181】

【化113】



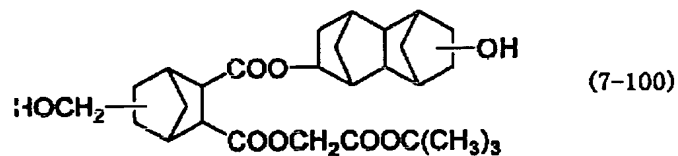
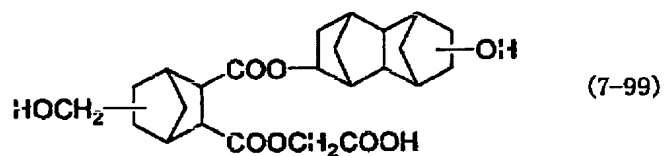
【0182】

【化114】



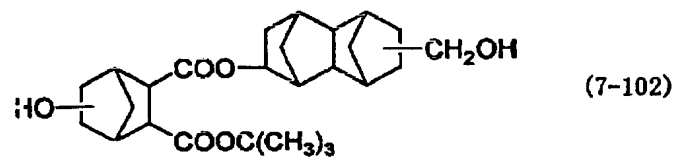
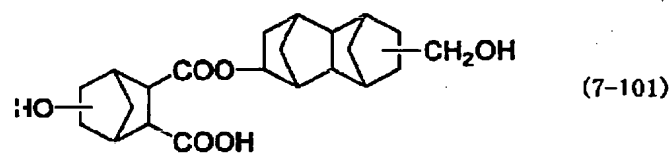
【0183】

【化115】



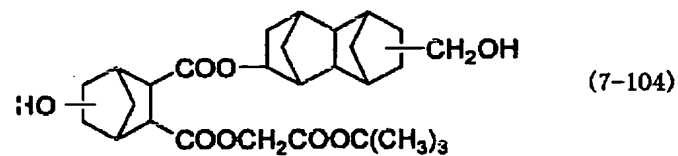
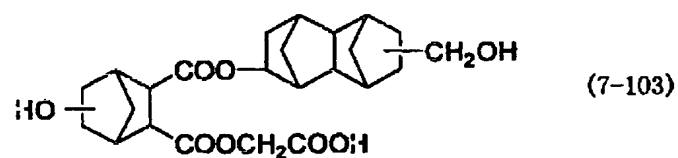
【0184】

【化116】



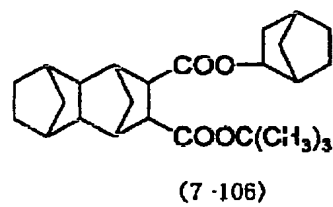
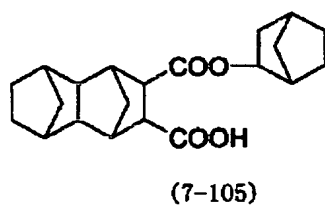
【0185】

【化117】



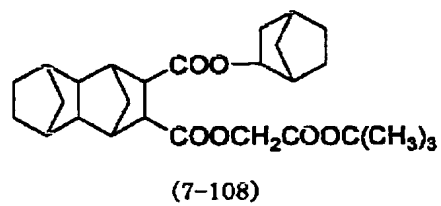
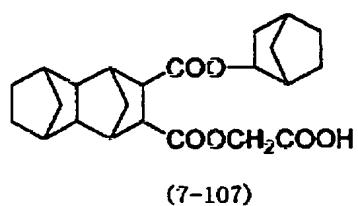
【0186】

【化118】



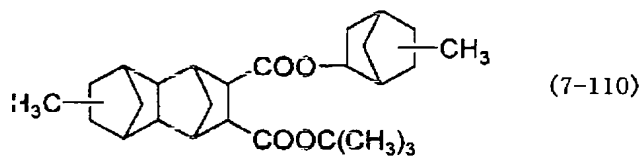
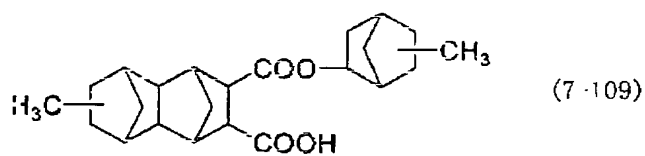
【0187】

【化119】



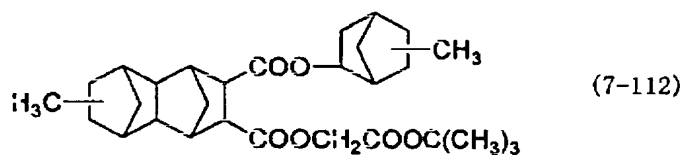
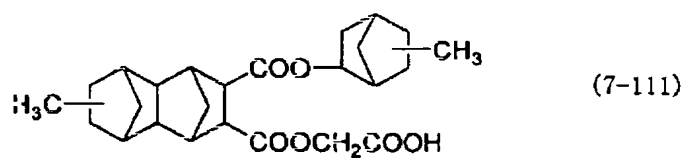
【0188】

【化120】



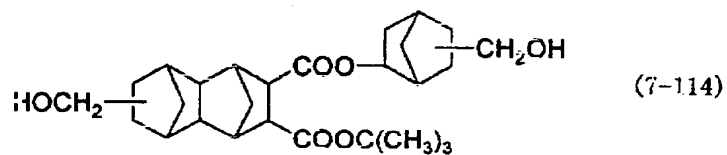
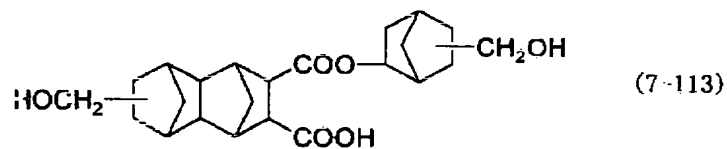
【0189】

【化121】



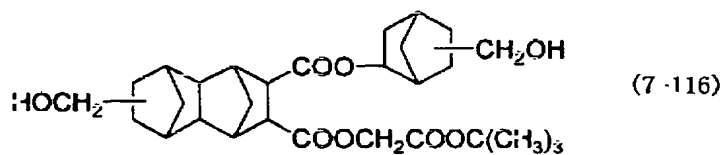
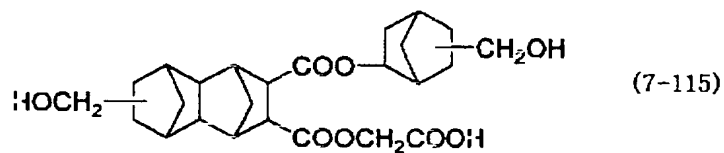
【0190】

【化122】



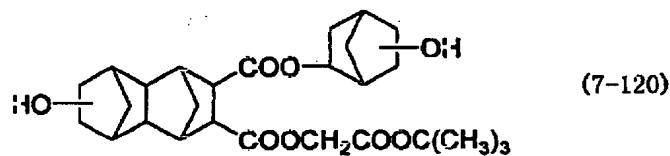
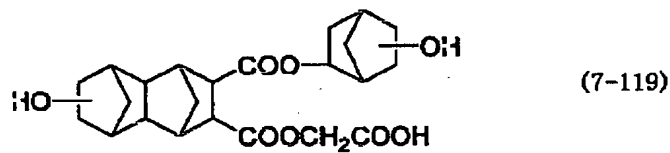
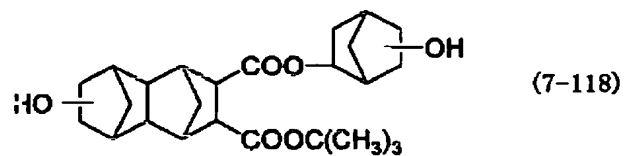
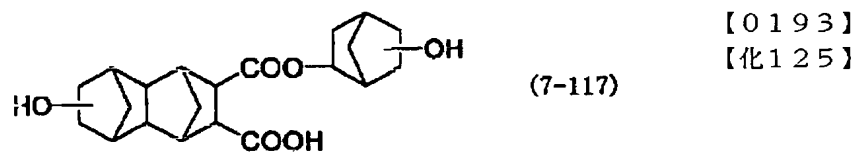
【0191】

【化123】



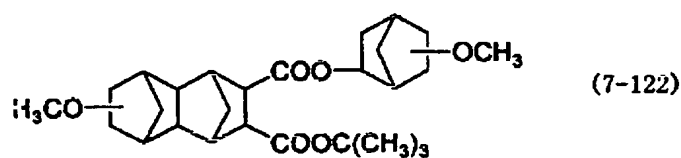
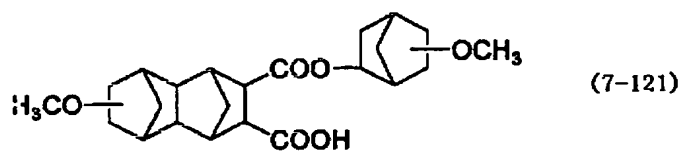
【0192】

【化124】



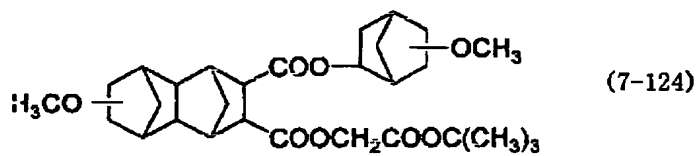
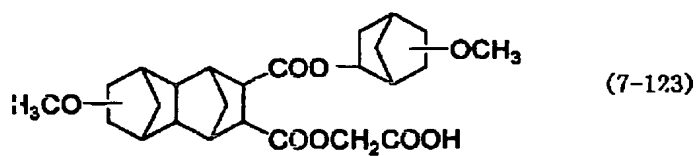
【0194】

【化126】



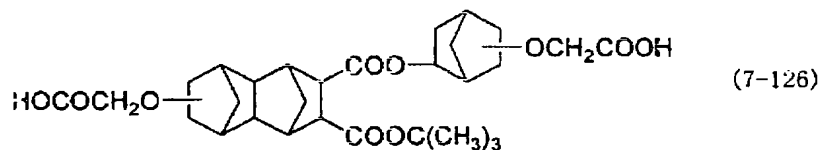
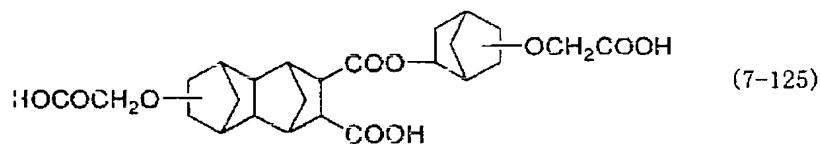
【0195】

【化127】



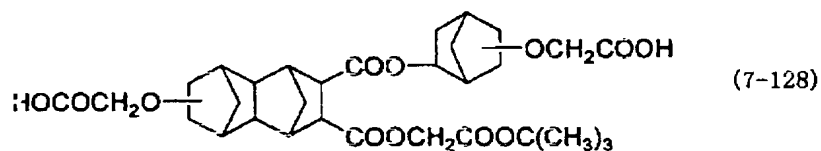
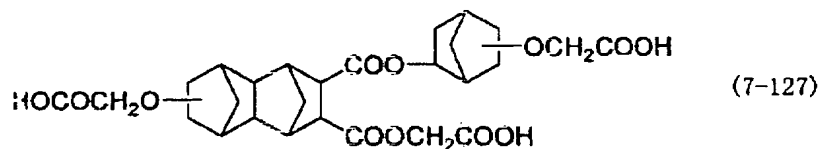
【0196】

【化128】



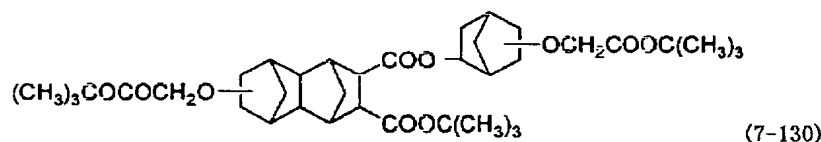
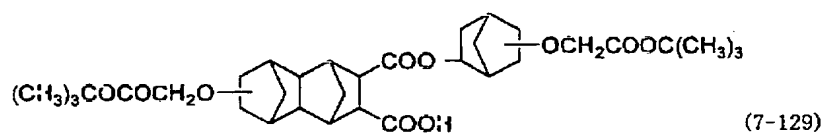
【0197】

【化129】



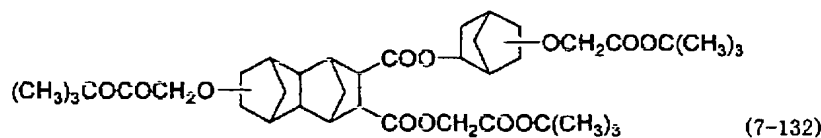
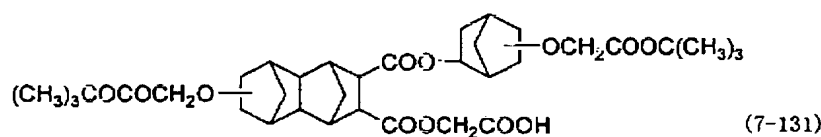
【0198】

【化130】



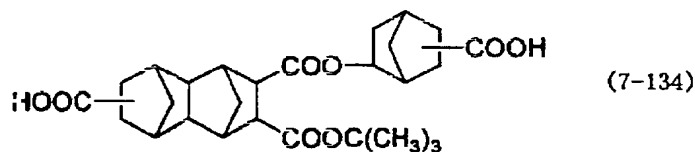
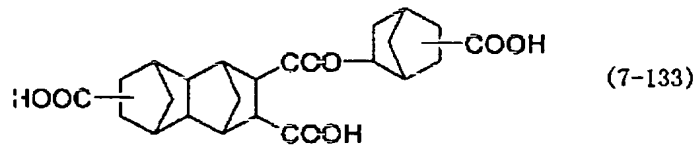
【0199】

【化131】



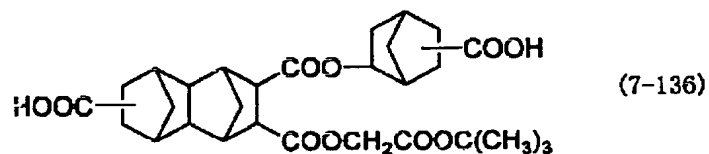
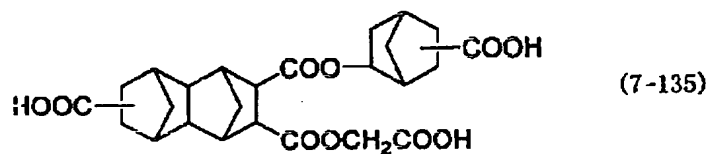
【0200】

【化132】



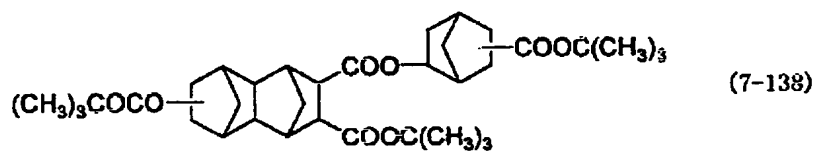
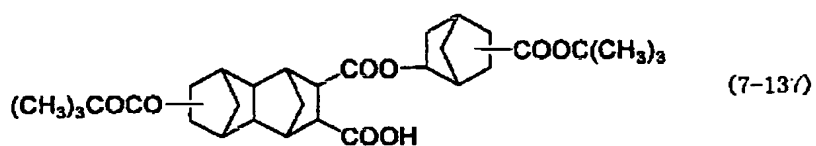
【0201】

【化133】



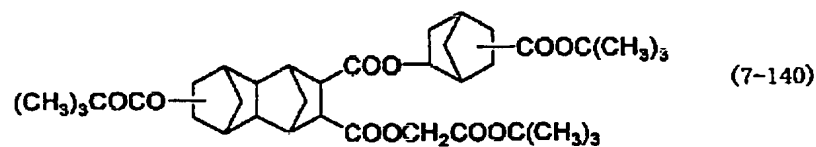
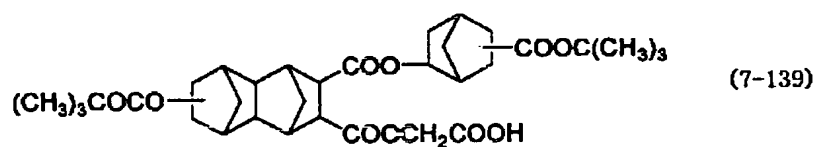
【0202】

【化134】



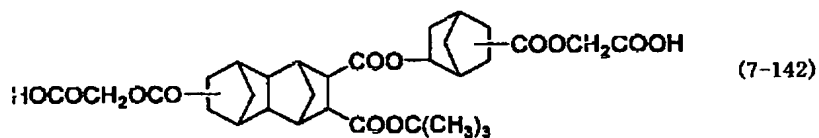
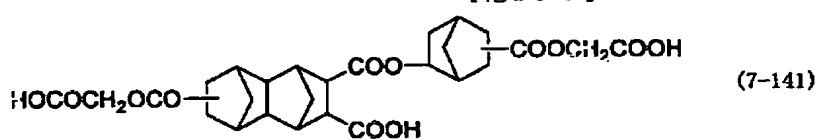
【0203】

【化135】



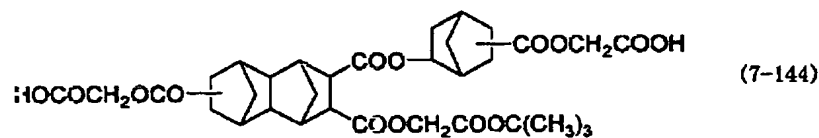
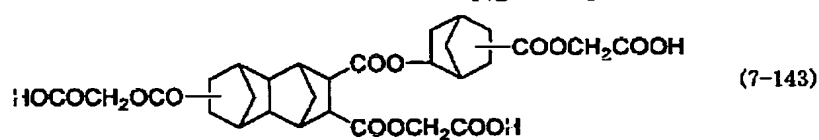
【0204】

【化136】



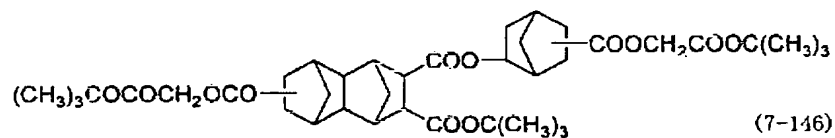
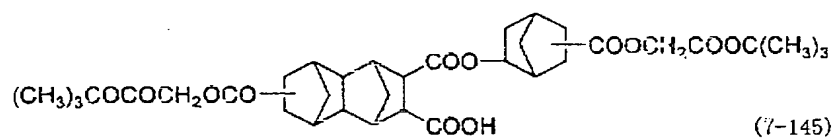
【0205】

【化137】



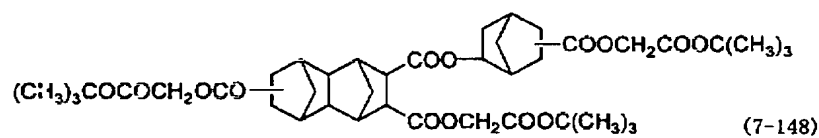
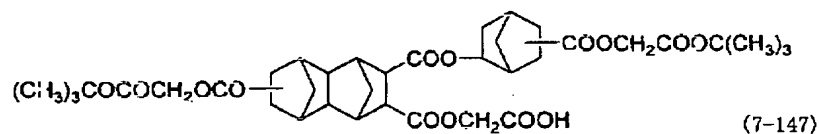
【0206】

【化138】



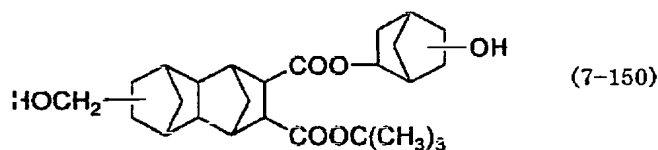
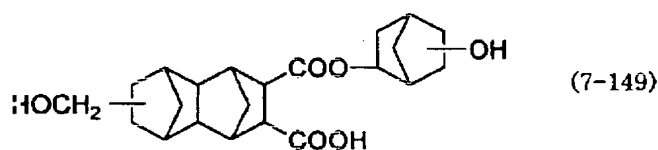
【0207】

【化139】



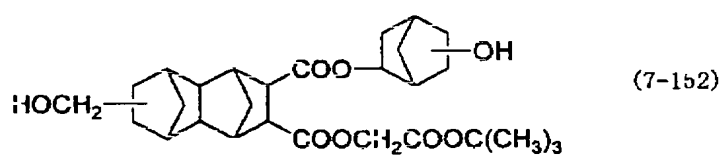
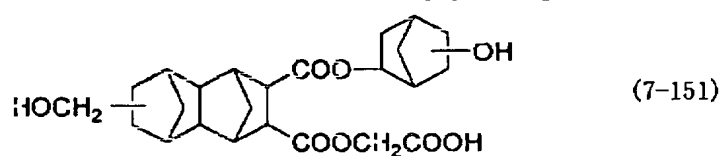
【0208】

【化140】



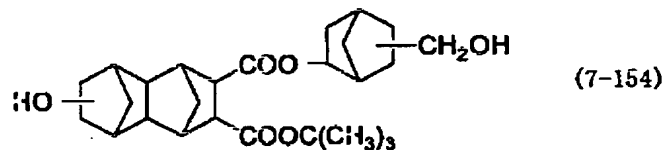
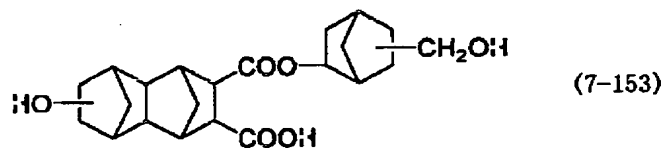
【0209】

【化141】



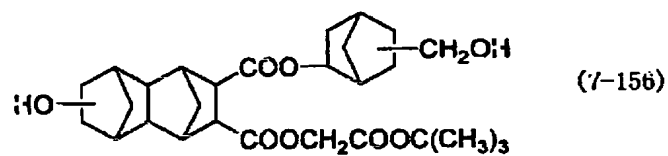
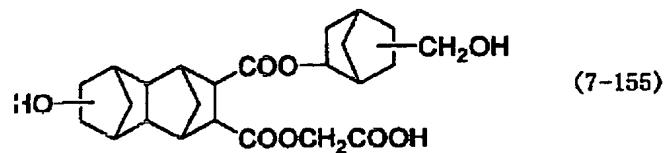
【0210】

【化142】



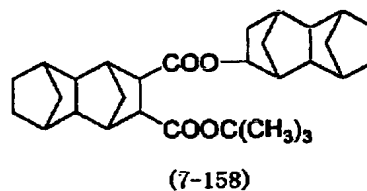
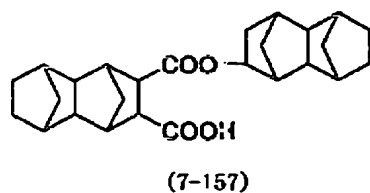
【0211】

【化143】



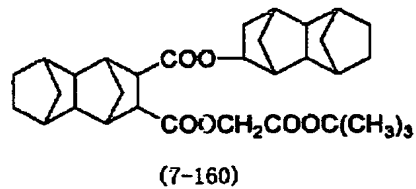
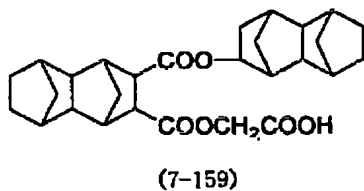
【0212】

【化144】



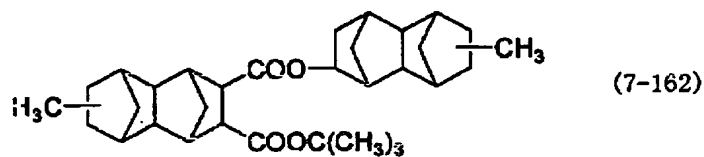
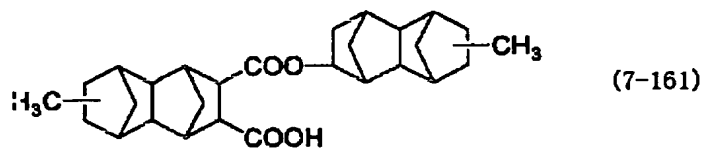
【0213】

【化145】



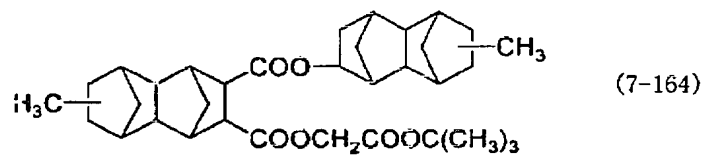
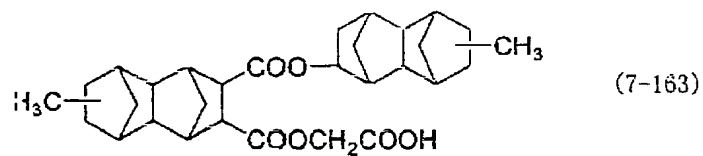
【0214】

【化146】



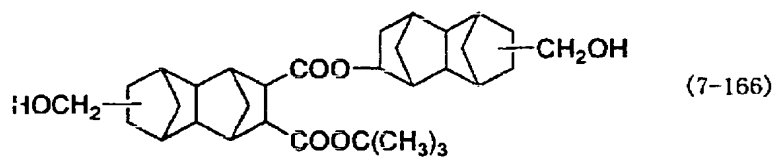
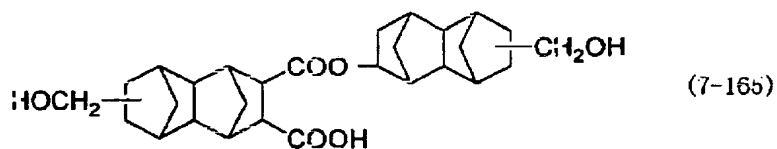
【0215】

【化147】



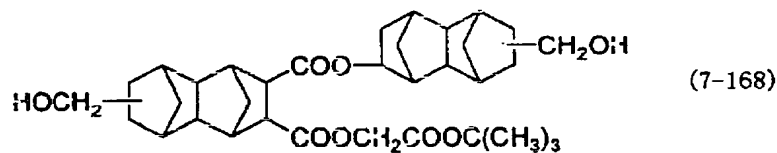
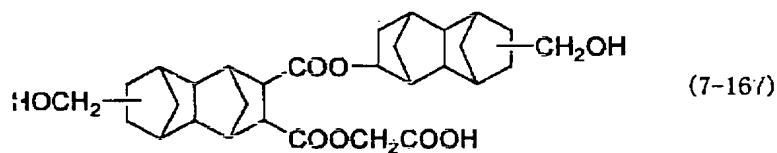
【0216】

【化148】



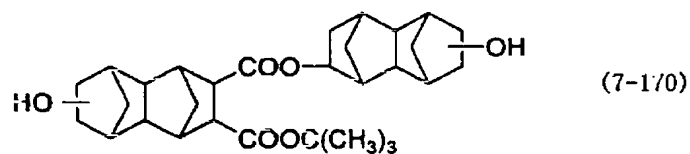
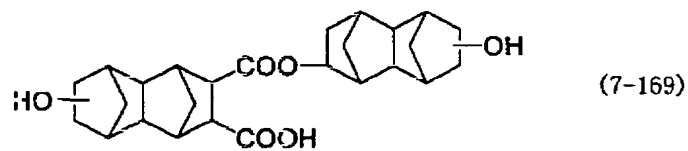
【0217】

【化149】



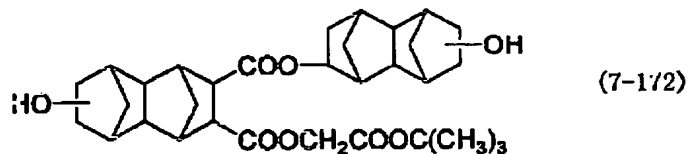
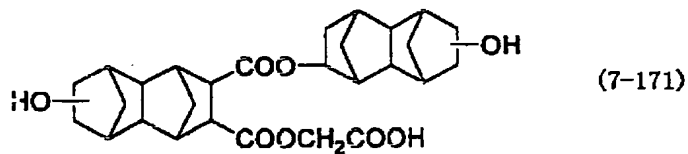
【0218】

【化150】



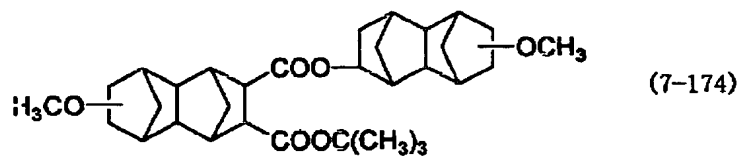
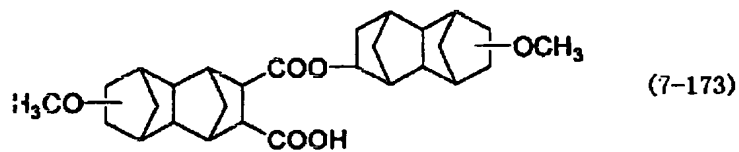
【0219】

【化151】



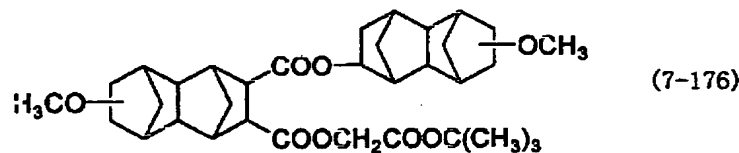
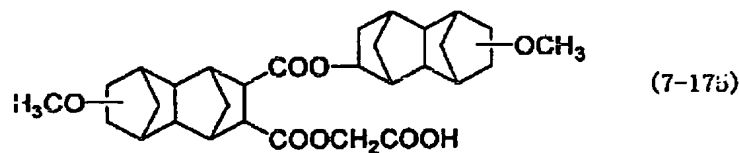
【0220】

【化152】



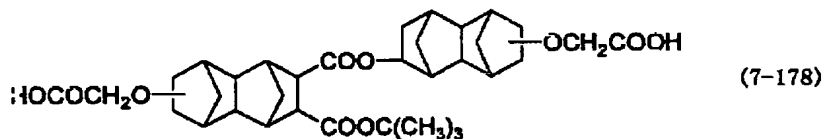
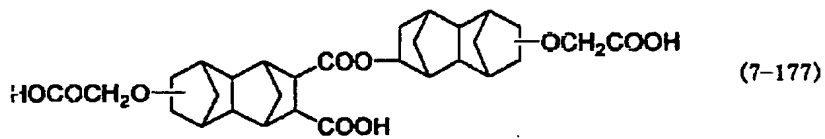
【0221】

【化153】



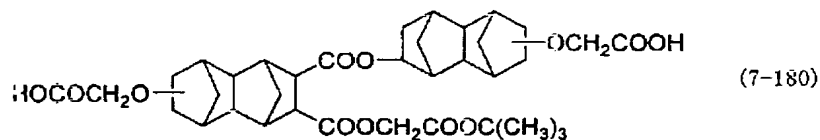
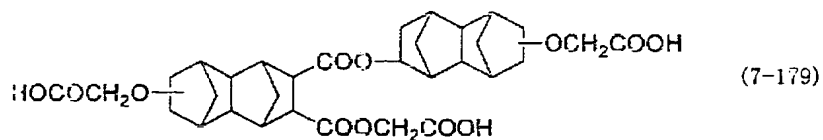
【0222】

【化154】



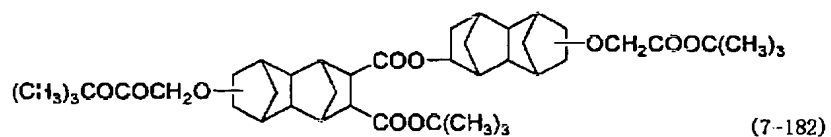
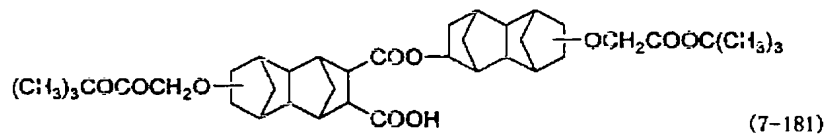
【0223】

【化155】



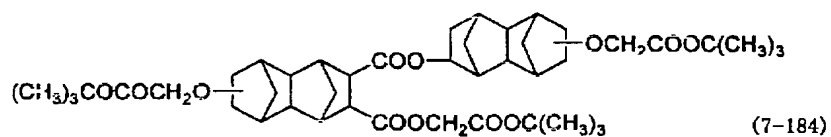
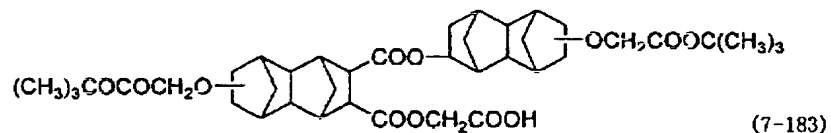
【0224】

【化156】



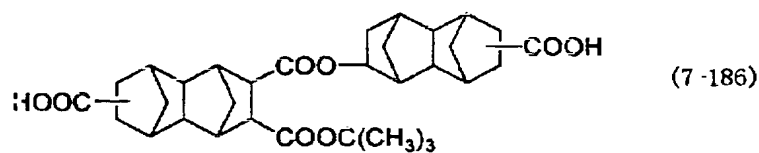
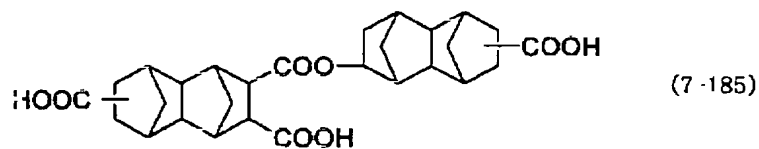
【0225】

【化157】



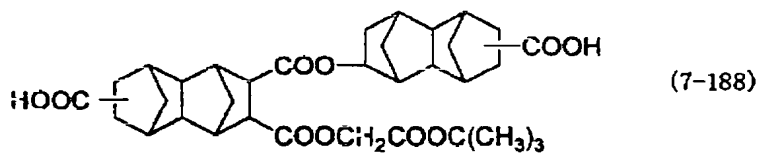
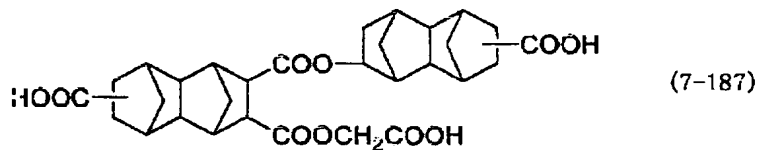
【0226】

【化158】



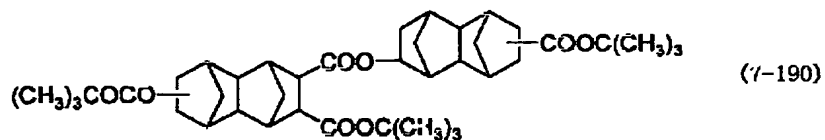
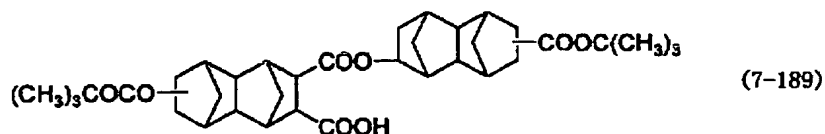
【0227】

【化159】



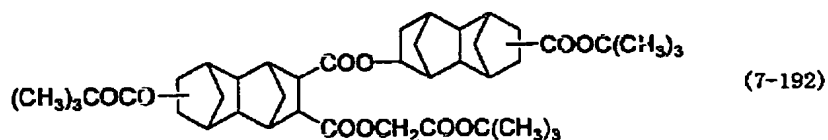
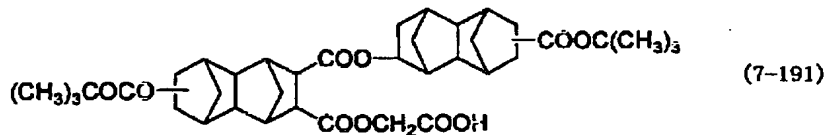
【0228】

【化160】



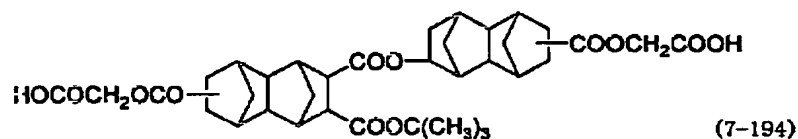
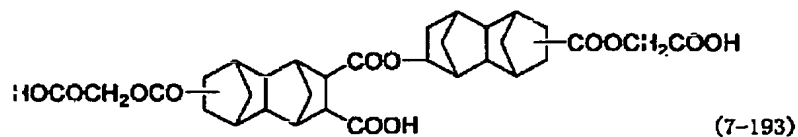
【0229】

【化161】



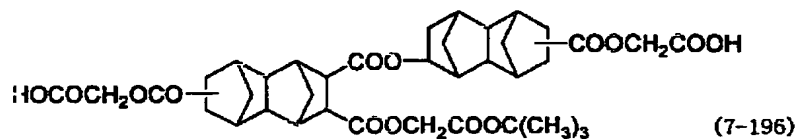
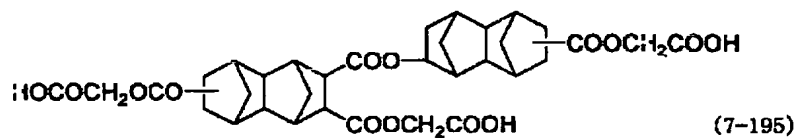
【0230】

【化162】



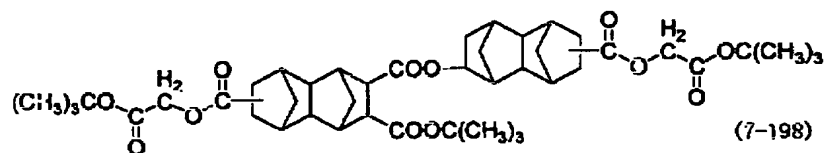
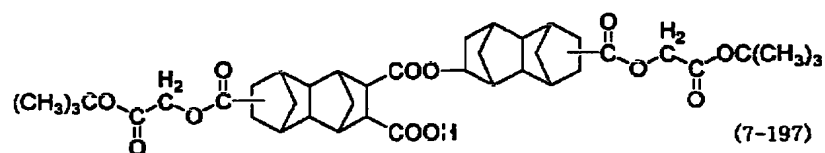
【0231】

【化163】



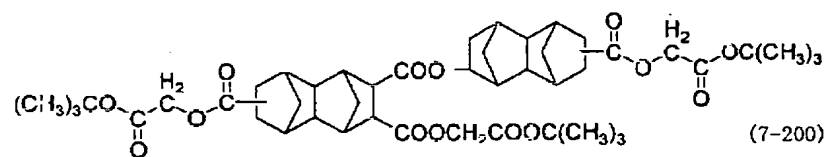
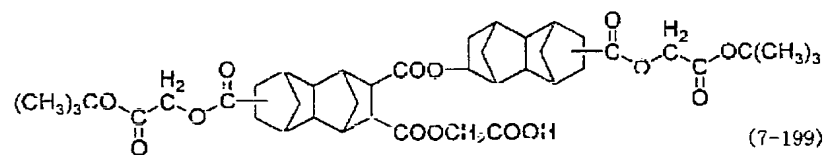
【0232】

【化164】



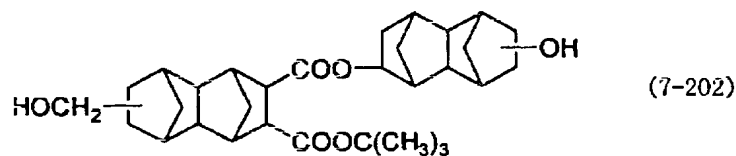
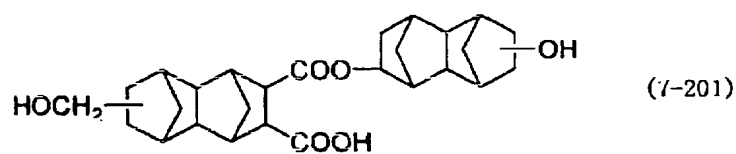
【0233】

【化165】



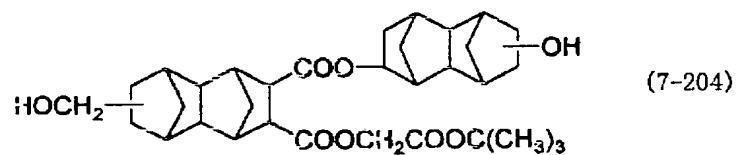
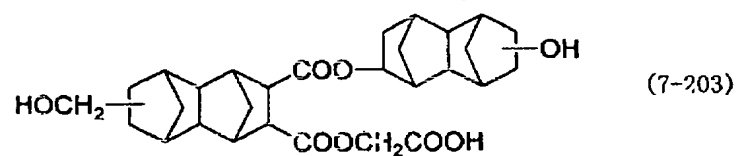
【0234】

【化166】



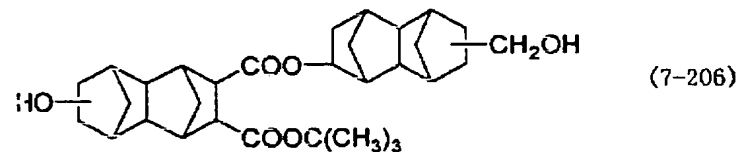
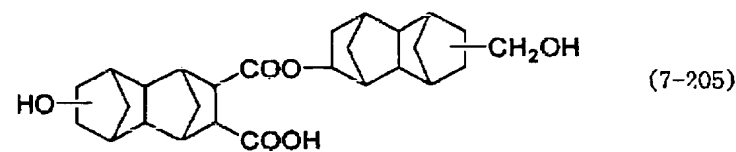
【0235】

【化167】



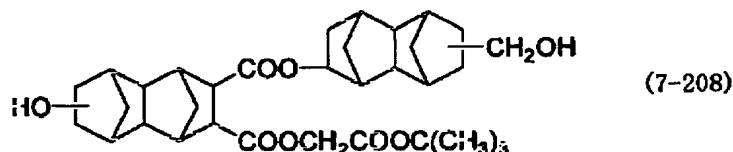
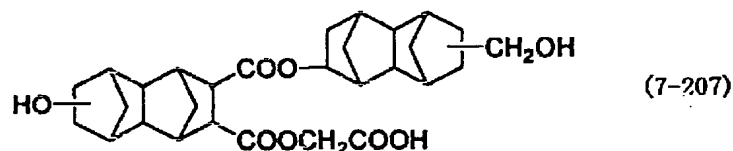
【0236】

【化168】



【0237】

【化169】



【0238】これらの多環式化合物(C7)のうち、式(7-9)、式(7-10)、式(7-12)、式(7-13)、式(7-14)、式(7-16)、式(7-25)、式(7-26)、式(7-28)、式(7-33)、式(7-34)、式(7-36)、式(7-41)、式(7-42)、式(7-44)、式(7-45)、式(7-46)、式(7-48)、式(7-49)、式(7-50)、式(7-52)、式(7-61)、式(7-62)、式(7-64)、式(7-65)、式(7-66)、式(7-68)、式(7-77)、式(7-78)、式(7-80)、式(7-85)、式(7-86)、式(7-88)、式(7-93)、式(7-94)、式(7-96)、式(7-97)、式(7-98)、式(7-100)、式(7-101)、式(7-102)、式(7-104)、式(7-113)、式(7-114)、式(7-116)、式(7-117)、式(7-118)、式(7-120)、式(7-129)、式(7-130)、式(7-132)、式(7-137)、式(7-138)、式(7-140)、式(7-145)、式(7-146)、式(7-148)、式(7-149)、式(7-150)、式(7-152)、式(7-153)、式(7-154)、式(7-156)、式(7-165)、式(7-166)、式(7-168)、式(7-169)、式(7-170)、式(7-172)、式(7-181)、式(7-182)、式(7-184)、式(7-189)、式(7-190)、式(7-192)、式(7-197)、式(7-198)、式(7-200)、式(7-201)、式(7-202)、式(7-204)、式(7-205)、式(7-206)または式(7-208)で表される化合物等が好ましく、特に、式(7-34)、式(7-104)、式(7-132)または式(7-169)で表される化合物等が好ましい。

【0239】多環式化合物(C7)は、例えば、前記式(7-103)で表される化合物の場合、ジシクロペンタジエンと酢酸アリルとをディールスーアルダー反応させ、得られた反応生成物に蟻酸を付加反応させたのち、テトラヒドロフラン中にて、トリエチルアミンおよび4-ジメチルアミノピリジンの存在下で、ハイミック酸を反応させ、この反応生成物に蟻酸をさらに付加反応させ、その後水酸化カリウム水溶液で加水分解して合成することができる。

【0240】次に、多環式化合物(C8)において、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹およびR²⁰の炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、

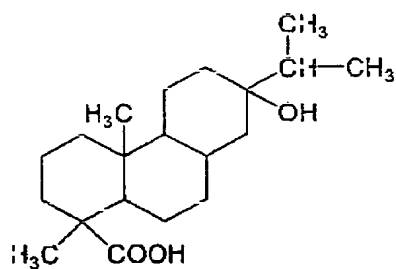
エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基等を挙げることができる。また、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹およびR²⁰の炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、t-ブトキシ基等を挙げることができる。多環式化合物(C8)におけるR¹⁷、R¹⁸、R¹⁹およびR²⁰としては、水素原子、ヒドロキシ基、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基等が好ましい。

【0241】多環式化合物(C8)の具体例としては、テトラヒドロアビエチン酸、テトラヒドロアビエチン酸メチル、テトラヒドロアビエチン酸エチル、テトラヒドロアビエチン酸n-プロピル、テトラヒドロアビエチン酸i-プロピル、テトラヒドロアビエチン酸n-ブチル、テトラヒドロアビエチン酸2-メチルプロピル、テトラヒドロアビエチン酸1-メチルプロピル、テトラヒドロアビエチン酸t-ブチル、テトラヒドロアビエチン酸シクロペンチル、テトラヒドロアビエチン酸シクロヘキシル等のテトラヒドロアビエチン酸またはそのアルキルエステル類；

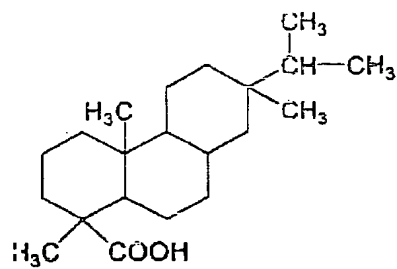
【0242】テトラヒドロアビエチン酸メトキシカルボニルメチル、テトラヒドロアビエチン酸エトキシカルボニルメチル、テトラヒドロアビエチン酸n-プロポキシカルボニルメチル、テトラヒドロアビエチン酸i-プロポキシカルボニルメチル、テトラヒドロアビエチン酸n-ブトキシカルボニルメチル、テトラヒドロアビエチン酸2-メチルプロポキシカルボニルメチル、テトラヒドロアビエチン酸1-メチルプロポキシカルボニルメチル、テトラヒドロアビエチン酸t-ブトキシカルボニルメチル、テトラヒドロアビエチン酸シクロペンチルオキシカルボニルメチル、テトラヒドロアビエチン酸シクロヘキシルオキシカルボニルメチル等のテトラヒドロアビエチン酸のアルコキシカルボニルメチルエステル類や、下記式(8-1)~(8-30)で表される化合物等を挙げることができる。

【0243】

【化170】



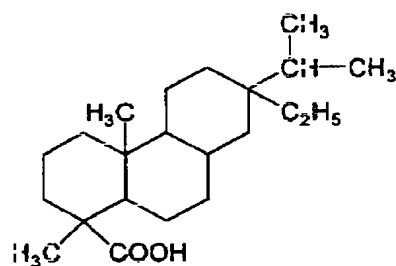
(8-1)



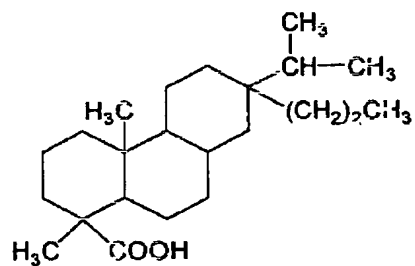
(8-2)

【0244】

【化171】



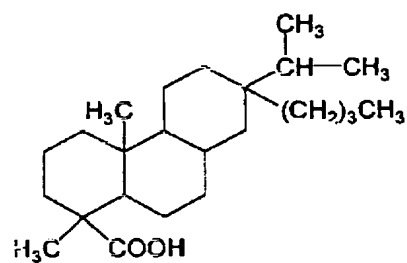
(8-3)



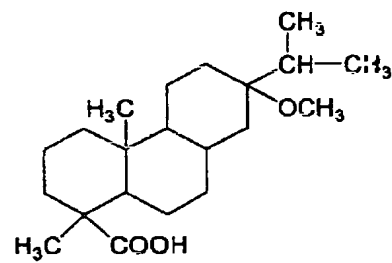
(8-4)

【0245】

【化172】



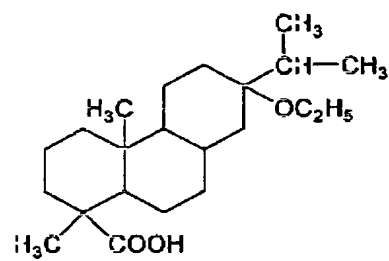
(8-5)



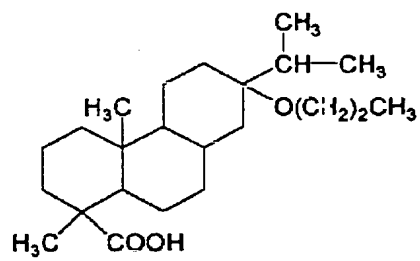
(8-6)

【0246】

【化173】



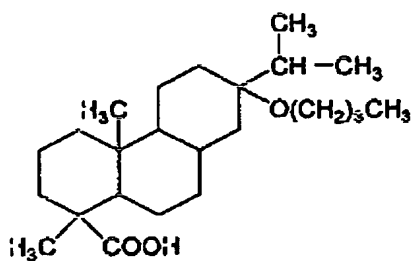
(8-7)



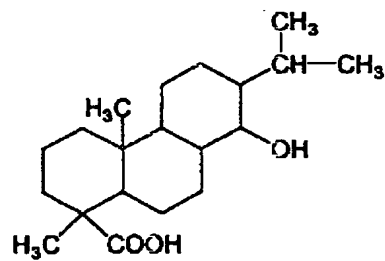
(8-8)

【0247】

【化174】



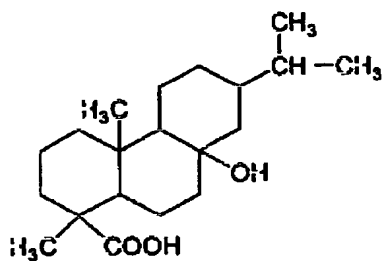
(8-9)



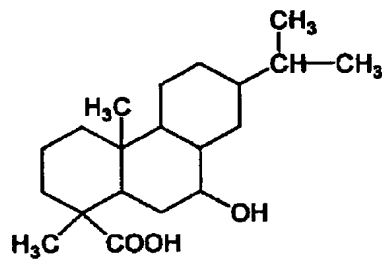
(8-10)

【0248】

【化175】



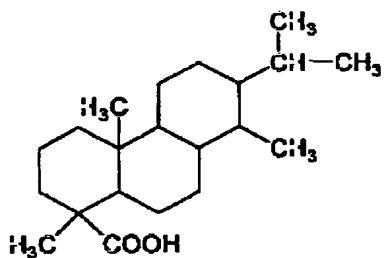
(8-11)



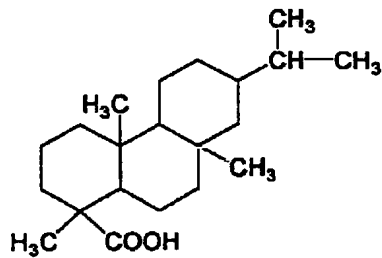
(8-12)

【0249】

【化176】



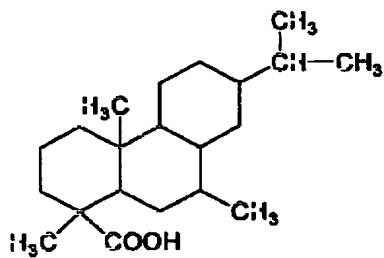
(8-13)



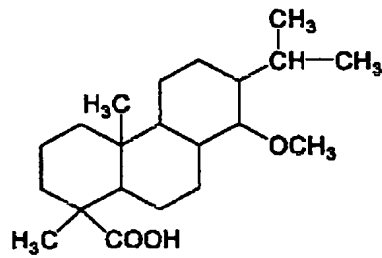
(8-14)

【0250】

【化177】



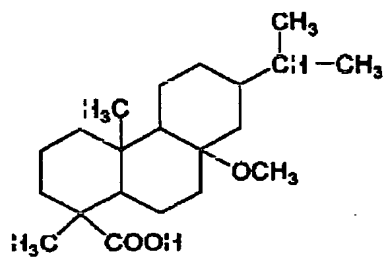
(8-15)



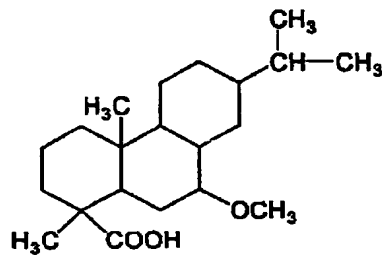
(8-16)

【0251】

【化178】



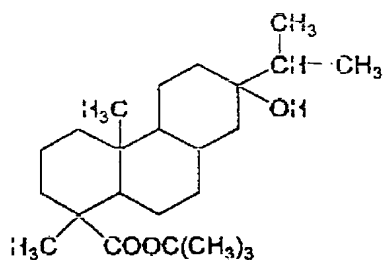
(8-17)



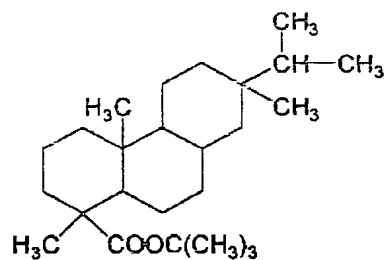
(8-18)

【0252】

【化179】



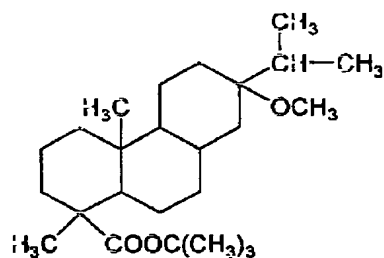
(8-19)



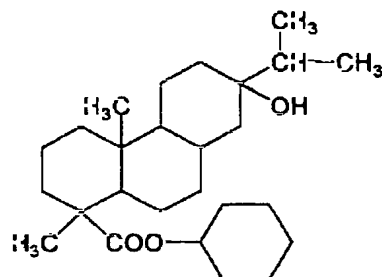
(8-20)

【0253】

【化180】



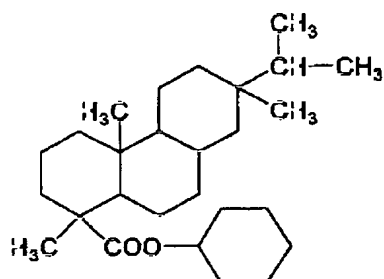
(8-21)



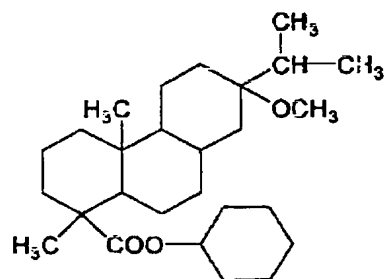
(8-22)

【0254】

【化181】



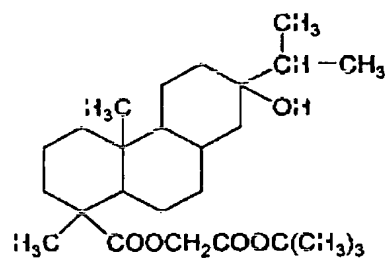
(8-23)



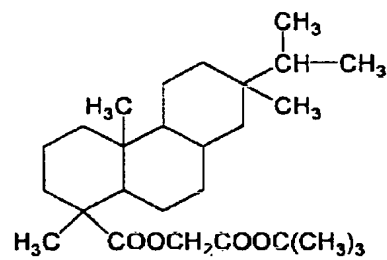
(8-24)

【0255】

【化182】



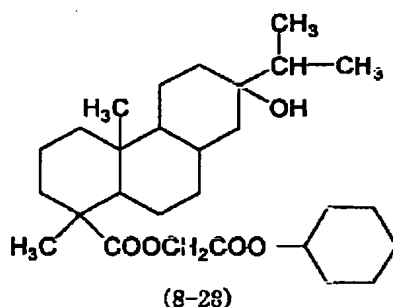
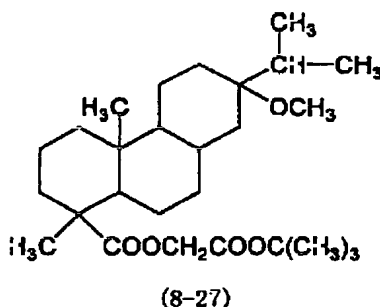
(8-25)



(8-26)

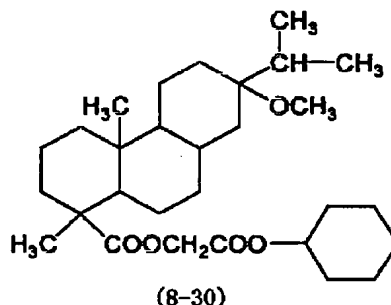
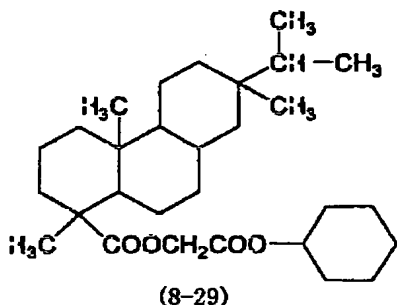
【0256】

【化183】



【0257】

【化184】



【0258】これらの多環式化合物(C8)のうち、特に、テトラヒドロアビエチン酸もーブチル、テトラヒドロアビエチン酸もーブトキシカルボニルメチル等が好ましい。

【0259】多環式化合物(C8)は、例えば、テトラヒドロアビエチン酸もーブチルの場合、テトラヒドロアビエチン酸とカリウムもーブトキシドとを、塩化チオニル等の触媒の存在下、高温にて反応させることにより合成することができ、またテトラヒドロアビエチン酸もーブトキシカルボニルメチルは、テトラヒドロアビエチン酸とプロモ酢酸もーブチルとを、炭酸カリウム等の触媒の存在下で反応させることにより合成することができ。

【0260】次に、多環式化合物(C9)の具体例としては、リトコール酸、リトコール酸メチル、リトコール酸エチル、リトコール酸n-プロピル、リトコール酸i-プロピル、リトコール酸n-ブチル、リトコール酸2-メチルプロピル、リトコール酸1-メチルプロピル、リトコール酸もーブチル、リトコール酸シクロペンチル、リトコール酸シクロヘキシル、リトコール酸ア-ブチロラクトン、リトコール酸メバロニックラクトン、リトコール酸メトキシカルボニルメチル、リトコール酸エトキシカルボニルメチル、リトコール酸n-プロポキシカルボニルメチル、リトコール酸i-プロポキシカルボニルメチル、リトコール酸n-ブトキシカルボニルメチル、リトコール酸2-メチルプロポキシカルボニルメチル、リトコール酸1-メチルプロポキシカルボニルメチル、リトコール酸もーブトキシカルボニルメチル、リトコール酸シクロペンチルオキシカルボニルメチル、リトコール酸シクロヘキシルオキシカルボニルメチル等のリトコール酸またはその誘導体類；

【0261】デオキシコール酸、デオキシコール酸メチル、デオキシコール酸エチル、デオキシコール酸n-プロピル、デオキシコール酸i-プロピル、デオキシコール酸n-ブチル、デオキシコール酸2-メチルプロピル、デオキシコール酸1-メチルプロピル、デオキシコール酸もーブチル、デオキシコール酸シクロペンチル、デオキシコール酸シクロヘキシル、デオキシコール酸ア-ブチロラクトン、デオキシコール酸メバロニックラクトン、デオキシコール酸メトキシカルボニルメチル、デオキシコール酸エトキシカルボニルメチル、デオキシコール酸n-プロポキシカルボニルメチル、デオキシコール酸i-プロポキシカルボニルメチル、デオキシコール酸n-ブトキシカルボニルメチル、デオキシコール酸2-メチルプロポキシカルボニルメチル、デオキシコール酸1-メチルプロポキシカルボニルメチル、デオキシコール酸もーブトキシカルボニルメチル、デオキシコール酸シクロペンチルオキシカルボニルメチル、デオキシコール酸シクロヘキシルオキシカルボニルメチル等のデオキシコール酸またはその誘導体類；

【0262】ウルソデオキシコール酸、ウルソデオキシコール酸メチル、ウルソデオキシコール酸エチル、ウルソデオキシコール酸n-プロピル、ウルソデオキシコール酸i-プロピル、ウルソデオキシコール酸n-ブチル、ウルソデオキシコール酸2-メチルプロピル、ウルソデオキシコール酸1-メチルプロピル、ウルソデオキシコール酸もーブチル、ウルソデオキシコール酸シクロペンチル、ウルソデオキシコール酸シクロヘキシル、ウルソデオキシコール酸ア-ブチロラクトン、ウルソデオキシコール酸メバロニックラクトン、ウルソデオキシコール酸メトキシカルボニルメチル、ウルソデオキシコール酸エトキシカルボニルメチル、ウルソデオキシコール酸

酸 n -プロポキシカルボニルメチル、ウルソデオキシコール酸 i -プロポキシカルボニルメチル、ウルソデオキシコール酸 n -ブトキシカルボニルメチル、ウルソデオキシコール酸 2 -メチルプロポキシカルボニルメチル、ウルソデオキシコール酸 1 -メチルプロポキシカルボニルメチル、ウルソデオキシコール酸 n -ブトキシカルボニルメチル、ウルソデオキシコール酸シクロペンチルオキシカルボニルメチル、ウルソデオキシコール酸シクロヘキシルオキシカルボニルメチル等のウルソデオキシコール酸またはその誘導体類；

【0263】コール酸、コール酸メチル、コール酸エチル、コール酸 n -プロピル、コール酸 i -プロピル、コール酸 n -ブチル、コール酸 2 -メチルプロピル、コール酸 1 -メチルプロピル、コール酸 n -ブチル、コール酸シクロペンチル、コール酸シクロヘキシル、コール酸 γ -ブチロラクトン、コール酸メバロニックラクトン、コール酸メトキシカルボニルメチル、コール酸エトキシカルボニルメチル、コール酸 n -プロポキシカルボニルメチル、コール酸 i -プロポキシカルボニルメチル、コール酸 n -ブトキシカルボニルメチル、コール酸 2 -メチルプロポキシカルボニルメチル、コール酸 1 -メチルプロポキシカルボニルメチル、コール酸 n -ブトキシカルボニルメチル、コール酸シクロペンチルオキシカルボニルメチル、コール酸シクロヘキシルオキシカルボニルメチル等のコール酸またはその誘導体類等を挙げることができる。

【0264】これらの多環式化合物(C9)のうち、リトコール酸 n -ブチル、リトコール酸 γ -ブチロラクトン、リトコール酸 n -ブトキシカルボニルメチル、デオキシコール酸 n -ブチル、デオキシコール酸 γ -ブチロラクトン、デオキシコール酸 n -ブトキシカルボニルメチル、ウルソデオキシコール酸 n -ブチル、ウルソデオキシコール酸 γ -ブチロラクトン、ウルソデオキシコール酸 n -ブトキシカルボニルメチル、コール酸 n -ブチル、コール酸 γ -ブチロラクトン、コール酸 n -ブトキシカルボニルメチル等が好ましい。

【0265】多環式化合物(C9)は、例えば、対応するステロイドカルボン酸を、炭酸カリウムが存在下で、ブロム酢酸 n -ブチル等と反応させることにより合成することができる。

【0266】本発明における多環式化合物(C)としては、多環式化合物(C5)、多環式化合物(C8)、多環式化合物(C9)等が好ましく、特に好ましくは多環式化合物(C9)である。

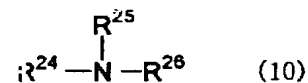
【0267】本発明において、多環式化合物(C)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。多環式化合物(C)の使用量は、樹脂(A)100重量部に対して、通常、1~20重量部、好ましくは1~15重量部、特に好ましくは1~10重量部である。この場合、多環式化合物(C)の使用量が1重量部未満

では、特に、ライン・アンド・スペースパターンの高密度によるラインパターンの線幅の変動に対する改良効果が不十分となるおそれがあり、一方20重量部を超えると、耐熱性や基板への接着性が低下する傾向がある。

【0268】本発明の感放射線性樹脂組成物には、露光により酸発生剤(B)から生じる酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、非露光領域における好ましくない化学反応を抑制する作用を有する酸拡散制御剤を配合することが好ましい。このような酸拡散制御剤を配合することにより、得られる感放射線性樹脂組成物の保存安定性がさらに向上し、またレジストとしての解像度がさらに向上するとともに、露光から露光後の加熱処理までの引き置き時間(PED)の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れた組成物が得られる。酸拡散制御剤としては、レジストパターンの形成工程中の露光や加熱処理により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。このような含窒素有機化合物としては、例えば、下記一般式(10)

【0269】

【化185】



〔一般式(10)において、 R^{24} 、 R^{25} および R^{26} は相互に独立に水素原子、置換もしくは非置換の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、置換もしくは非置換のアリール基または置換もしくは非置換のアラルキル基を示す。〕

【0270】で表される化合物(以下、「含窒素化合物(イ)」という。)、同一分子内に窒素原子を2個有する化合物(以下、「含窒素化合物(ロ)」という。)、窒素原子を3個以上有するポリアミノ化合物や重合体(以下、これらをまとめて「含窒素化合物(ハ)」という。)、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

【0271】含窒素化合物(イ)としては、例えば、 n -ヘキシルアミン、 n -ヘプチルアミン、 n -オクチルアミン、 n -ノニルアミン、 n -デシルアミン、シクロヘキシルアミン等のモノアルキルアミン類；ジ- n -ブチルアミン、ジ- n -ペンチルアミン、ジ- n -ヘキシルアミン、ジ- n -ヘプチルアミン、ジ- n -オクチルアミン、ジ- n -ノニルアミン、ジ- n -デシルアミン、シクロヘキシルメチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジアルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ- n -プロピルアミン、トリ- n -ブチルアミン、トリ- n -ペンチルアミン、トリ- n -ヘキシルアミン、トリ- n -ヘプチルアミン、トリ- n -オクチルアミン、トリ- n -ノニルアミン、トリ- n -デシルアミン、シクロヘキシルジメチルアミン、メチルジシクロヘキシル

アミン、トリシクロヘキシルアミン等のトリアルキルアミン類；ビス（２-ジメチルアミノエチル）エーテル、ビス（２-ジエチルアミノエチル）エーテル等のビス（ジアルキルアミノアルキル）エーテル類；アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、2,6-ジメチルアニリン、2,6-ジメチル-N-メチルアニリン、2,6-ジメチル-N,N-ジメチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、ナフチルアミン等の芳香族アミン類を挙げることができる。

【0272】含窒素化合物（ロ）としては、例えば、エチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、2,2-ビス（4-アミノフェニル）プロパン、2-（3-アミノフェニル）-2-（4-アミノフェニル）プロパン、2-（4-アミノフェニル）-2-（3-ヒドロキシフェニル）プロパン、2-（4-アミノフェニル）-2-（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、1,4-ビス〔1-（4-アミノフェニル）-1-メチルエチル〕ベンゼン、1,3-ビス〔1-（4-アミノフェニル）-1-メチルエチル〕ベンゼン、ビス（2-ジメチルアミノエチル）エーテル、ビス（2-ジエチルアミノエチル）エーテル等を挙げることができる。含窒素化合物（ハ）としては、例えば、ポリエチレンジアミン、ポリアリルアミン、2-ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体等を挙げることができる。

【0273】前記アミド基含有化合物としては、例えば、N-トートキシカルボニルジ-n-オクチルアミン、N-トートキシカルボニルジ-n-ノニルアミン、N-トートキシカルボニルジ-n-デシルアミン、N-トートキシカルボニルジシクロヘキシルアミン、N-トートキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N-トートキシカルボニル-N-メチル-1-アダマンチルアミン、N,N-ジ-トートキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N,N-ジ-トートキシカルボニル-N-メチル-1-アダマンチルアミン、N-トートキシカルボニル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、N,N'-ジ-トートキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラ-トートキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N,N'-ジ-トートキシカルボニル-1,7-ジアミノヘプタン、N,N'-ジ-トートキシカルボニル-1,8-ジアミノオクタン、N,N'-ジ-トートキシカルボニル-1,9-ジアミノノナン、N,N'-ジ-トートキシカルボニル-1,10-ジアミノデカン、N,N'-ジ-トートキシカルボニル-1,12

-ジアミノドデカン、N,N'-ジ-トートキシカルボニル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、N-トートキシカルボニルベンズイミダゾール、N-トートキシカルボニル-2-メチルベンズイミダゾール、N-トートキシカルボニル-2-フェニルベンズイミダゾール等のN-トートキシカルボニル基含有アミノ化合物のほか、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン等を挙げることができる。

【0274】前記ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、1,1-ジメチルウレア、1,3-ジメチルウレア、1,1,3,3-テトラメチルウレア、1,3-ジフェニルウレア、トリ-n-ブチルチオウレア等を挙げることができる。前記含窒素複素環化合物としては、例えば、イミダゾール、ベンズイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、N-トートキシカルボニル-2-フェニルベンズイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、2-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、4-ヒドロキシキノリン、8-オキシキノリン、アクリジン、2,2':6',2''-ターピリジン等のピリジン類；ピペラジン、1-（2-ヒドロキシエチル）ピペラジン等のピペラジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、3-ピペリジノ-1,2-プロパンジオール、モルホリン、4-メチルモルホリン、1,4-ジメチルピペラジン、1,4-ジアザビシクロ〔2.2.2〕オクタン等を挙げることができる。

【0275】これらの含窒素有機化合物のうち、含窒素化合物（イ）、アミド基含有化合物、含窒素複素環化合物が好ましく、特にN-トートキシカルボニル基含有アミノ化合物が好ましい。前記酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。酸拡散制御剤の配合量は、樹脂（A）100重量部に対して、通常、15重量部以下、好ましくは10重量部以下、さらに好ましくは5重量部以下である。この場合、酸拡散制御剤の配合量が15重量部を超えると、レジストとしての感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。なお、酸拡散制御剤の配合量が0.001重量部未満であると、プロセス条件によっては、レジストとしてのパターン形状や寸法忠実度が低下するおそれがある。

【0276】また、本発明の感放射線性樹脂組成物には、塗布性、現像性等を改良する作用を示す界面活性剤を配合することができる。前記界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキ

シエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレン *n*-オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン *n*-ノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤のほか、以下商品名で、KP341（信越化学工業（株）製）、ポリフローNo. 75、同No. 95（共栄社化学（株）製）、エフトップEF301、同EF303、同EF352（トーケムプロダクツ（株）製）、メガファックスF171、同F173（大日本インキ化学工業（株）製）、フロラードFC430、同FC431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106（旭硝子（株）製）等を挙げることができる。これらの界面活性剤は、単独または2種以上を混合して使用することができる。界面活性剤の配合量は、樹脂（A）と酸発生剤（B）との合計100重量部に対して、通常、2重量部以下である。さらに、前記以外の添加剤としては、ハレーション防止剤、接着助剤、保存安定化剤、消泡剤等を挙げることができる。

【0277】組成物溶液の調製

本発明の感放射線性樹脂組成物は、普通、その使用に際して、全固形分濃度が、通常、5～50重量%、好ましくは10～25重量%となるように、溶剤に溶解したのち、例えば孔径0.2 μ m程度のフィルターでろ過することによって、組成物溶液として調製される。前記組成物溶液の調製に使用される溶剤としては、例えば、2-ブタノン、2-ペンタノン、3-メチル-2-ブタノン、2-ヘキサノン、4-メチル-2-ペンタノン、3-メチル-2-ペンタノン、3,3-ジメチル-2-ブタノン、2-ヘプタノン、2-オクタノン等の直鎖状もしくは分岐状のケトン類；シクロペンタノン、3-メチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-メチルシクロヘキサノン、2,6-ジメチルシクロヘキサノン、イソホロン等の環状のケトン類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-*i*-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-*i*-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-sec-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-tert-ブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシプロピオン酸*n*-プロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸*i*-プロピル、2-ヒドロキシプロピ

オン酸*n*-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸*i*-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸sec-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸tert-ブチル等の2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類；3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等の3-アルコキシプロピオン酸アルキル類のほか、

【0278】*n*-プロピルアルコール、*i*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ-*n*-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ-*n*-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル、トルエン、キシレン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸*n*-プロピル、酢酸*n*-ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、*N*-メチルピロリドン、*N*,*N*-ジメチルホルムアミド、*N*,*N*-ジメチルアセトアミド、ベンジルエチルエーテル、ジ-*n*-ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、しょう酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 γ -ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等を挙げることができる。

【0279】これらの溶剤は、単独または2種以上を混合して使用することができるが、就中、直鎖状もしくは分岐状のケトン類、環状のケトン類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類、3-アルコキシプロピオン酸アルキル類、 γ -ブチロラクトン等が好ましい。

【0280】レジストパターン形成方法

本発明の感放射線性樹脂組成物は、特に化学増幅型レジストとして有用である。前記化学増幅型レジストにおいては、露光により酸発生剤（B）から発生した酸の作用によって、樹脂（A）あるいは多環式化合物（C）中の

酸解離性基が解離して、カルボキシル基を生じ、その結果、レジストの露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が高くなり、該露光部がアルカリ現像液によって溶解、除去され、ポジ型のレジストパターンが得られる。本発明の感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成し、場合により予め加熱処理（以下、「PB」という。）を行ったのち、所定のレジストパターンを形成するように該レジスト被膜に露光する。その際に使用される放射線としては、使用される酸発生剤（B）の種類に応じて、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、荷電粒子線等を適宜選定して使用されるが、ArFエキシマレーザー（波長193nm）、KrFエキシマレーザー（波長248nm）あるいはF₂エキシマレーザー（波長157nm）に代表される遠紫外線が好ましい。本発明においては、露光後に加熱処理（以下、「PEB」という。）を行うことが好ましい。このPEBにより、酸解離性基の解離反応が円滑に進行する。PEBの加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成によって変わるが、通常、30～200℃、好ましくは50～170℃である。

【0281】本発明においては、感放射線性樹脂組成物の潜在能力を最大限に引き出すため、例えば特公平6-12452号公報等に開示されているように、使用される基板上に有機系あるいは無機系の反射防止膜を形成しておくこともでき、また環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、例えば特開平5-18,8598号公報等に開示されているように、レジスト被膜上に保護膜を設けることもでき、あるいはこれらの技術を併用することもできる。次いで、露光されたレジスト被膜をアルカリ現像液を用いて現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。前記アルカリ現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、けい酸ナトリウム、メタけい酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、エチルジメチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、コリン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の少なくとも1種を溶解したアルカリ性水溶液が好ましい。前記アルカリ性水溶液の濃度は、通常、10重量%以下である。この場合、アルカリ性水溶液の濃度が10重量%を超えると、非露光部も現像液に溶解するおそれがあり好ましくない。

【0282】また、前記アルカリ性水溶液には、例えば有機溶媒を添加することもできる。前記有機溶媒として

は、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、3-メチルシクロペンタノン、2,6-ジメチルシクロヘキサノン等のケトン類；メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、1,4-ヘキサジオール、1,4-ヘキサジメチロール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸i-アミル等のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類や、フェノール、アセトニルアセトン、ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。これらの有機溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。有機溶媒の使用量は、アルカリ性水溶液に対して、100容量%以下が好ましい。この場合、有機溶媒の使用量が100容量%を超えると、現像性が低下して、露光部の現像残りが多くなるおそれがある。また、前記アルカリ性水溶液には、界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、アルカリ現像液で現像したのちは、一般に、水で洗浄して乾燥する。

【0283】

【発明の実施の形態】以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。ここで、部は、特記しない限り重量基準である。実施例および比較例における各測定・評価は、下記の要領で行った。

Mw：東ソー（株）製GPCカラム（G2000HXL 2本、G3000HXL 1本、G4000HXL 1本）を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した。

放射線透過率：組成物溶液を石英ガラス上にスピンコートにより塗布し、90℃に保持したホットプレート上で60秒間PBを行って形成した膜厚0.34μmのレジスト被膜について、波長193nmにおける吸光度から、放射線透過率を算出して、遠紫外線領域における透明性の尺度とした。

【0284】感度：基板として、表面に膜厚820ÅのARC25（ブルワー・サイエンス（Brewer Science）社製）膜を形成したシリコンウエハー（ARC25）または表面に波長193nmで反射防止効果を発揮できるように調製されたシリコンオキシナイトライド膜を形成したシリコンウエハー（SiON）を用い、各組成物溶液を、各基板上にスピンコートにより塗布し、ホットプレート上にて、表2に示す条件でPBを行って形成した膜厚0.34μmのレジスト被膜に、（株）ニコン製ArFエキシマレーザー露光装置（レンズ開口数0.

55、露光波長193nm)により、マスクパターンを介して露光した。その後、表2に示す条件でPEBを行ったのち、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により、25℃で60秒間現像し、水洗し、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形成した。このとき、線幅160nmのライン・アンド・スペースパターン(1L1S)を1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量(1L1S)とし、この最適露光量(1L1S)を感度とした。

疎密線幅差：線幅160nmのライン・アンド・スペースパターン(1L10S)を1対10の線幅に形成する最適露光量(1L10S)で露光したとき、線幅160nmのライン・アンド・スペースパターン(1L10S)におけるラインパターンの線幅CD1と線幅160nmのライン・アンド・スペースパターン(1L1.5S)におけるラインパターンの線幅CD2とを走査型電子顕微鏡にて測定して、CD1とCD2との差(CD1-CD2)を疎密線幅差として、下記基準で評価した。

良好：CD1-CD2<20nm

不良：CD1-CD2≥20nm

解像度：最適露光量(1L1S)で解像される最小のレジストパターンの寸法を、解像度とした。

【0285】合成例1

ノルボルナンラクトンメタクリレート(Xがメチレン基、R¹がメチル基、R²が水素原子である繰返し単位(I-1))に対応するメタクリル酸エステル)22.50gとメタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル26.36gとメタクリル酸1.15gとを、窒素置換下で、テトラヒドロフラン150gに溶解したのち、アゾビスイソプロピオン酸ジメチル4.14gとn-ドデシルメルカプタン1.36gとを混合し、70℃にて4時間重合した。その後反応溶液を冷却し、メタノール1.5リットル中に滴下して樹脂を凝固させ、凝固した樹脂をろ別して、洗浄したのち、真空乾燥機にて24時間乾燥することにより、白色粉末状の樹脂45g(収率90重量%)を得た。この樹脂は、Mwが12,000であり、¹³C-NMRによる組成分析の結果、ノルボルナンラクトンメタクリレート/メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル/メタクリル酸共重合モル比が45.3/50.2/4.5であった。この樹脂を、樹脂(A-1)とする。

【0286】合成例2

ノルボルナンラクトンメタクリレート11.98gとメタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル22.75gとメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル15.29gとを、窒素置換下で、テトラヒドロフラン150gに溶解したのち、アゾビスイソプロピオン酸ジメチル3.97gとn-ドデシルメルカプタン1.30gとを混合し、70℃にて4時間重合した。その後反応溶液を冷却し、メタノール1.5リットル中に滴下して樹

脂を凝固させ、凝固した樹脂をろ別して、洗浄したのち、真空乾燥機にて24時間乾燥することにより、白色粉末状の樹脂42g(収率84重量%)を得た。この樹脂は、Mwが13,000であり、¹³C-NMRによる組成分析の結果、ノルボルナンラクトンメタクリレート/メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル/メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル共重合モル比が25.3/44.5/30.2であった。この樹脂を、樹脂(A-2)とする。

【0287】合成例3

シクロヘキシルラクトンメタクリレート(R³がメチル基、R⁴が水素原子である繰返し単位(I-2))に対応するメタクリル酸エステル)21.81gとメタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル27.01gとメタクリル酸1.18gとを、窒素置換下で、テトラヒドロフラン150gに溶解したのち、アゾビスイソプロピオン酸ジメチル4.24gとn-ドデシルメルカプタン1.39gとを混合し、70℃にて4時間重合した。その後反応溶液を冷却し、メタノール1.5リットル中に滴下して樹脂を凝固させ、凝固した樹脂をろ別して、洗浄したのち、真空乾燥機にて24時間乾燥することにより、白色粉末状の樹脂44g(収率88重量%)を得た。この樹脂は、Mwが12,300であり、¹³C-NMRによる組成分析の結果、ノルボルナンラクトンメタクリレート/メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル/メタクリル酸共重合モル比が45.2/49.8/5.0であった。この樹脂を、樹脂(A-3)とする。

【0288】合成例4

ノルボルナンラクトンメタクリレート21.81gとメタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル27.08gとメタクリル酸1.11gとを、窒素置換下で、テトラヒドロフラン150gに溶解したのち、アゾビスイソプロピオン酸ジメチル4.01gとn-ドデシルメルカプタン1.31gとを混合し、70℃にて4時間重合した。その後反応溶液を冷却し、メタノール1.5リットル中に滴下して樹脂を凝固させ、凝固した樹脂をろ別して、洗浄したのち、真空乾燥機にて24時間乾燥することにより、白色粉末状の樹脂40g(収率80重量%)を得た。この樹脂は、Mwが12,800であり、¹³C-NMRによる組成分析の結果、ノルボルナンラクトンメタクリレート/メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル/メタクリル酸共重合モル比が44.3/50.2/5.5であった。この樹脂を、樹脂(A-4)とする。

【0289】合成例5

β-メタクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン21.0gとメタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル29.0gをテトラヒドロフラン50gに溶解して均一溶液とし、窒素ガスを30分吹き込んだのち、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル2.4gを加え、6

5℃で6時間撹拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却して、テトラヒドロフラン50gで希釈して、n-ヘキサン1,000ミリリットル中に投入し、析出した樹脂をろ別して、洗浄したのち、乾燥して、樹脂を白色の粉体として得た。この樹脂は、Mwが9,700であり、β-メタクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン/メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル共重合モル比が50/50の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-5)とする。

【0290】実施例1～6および比較例1～5

表1に示す成分からなる各組成物溶液について、各種評価を行った。評価結果を、表3に示す。表1における樹脂(A-1)～(A-5)以外の成分は、以下のとおりである。

酸発生剤(B)

B-1: 4-n-ブトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート

B-2: 4-n-ブトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート

B-3: ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート

B-4: ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルビスクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボジイミド

多環式化合物(C)

C-1: デオキシコール酸-γ-ブチル

C-2: デオキシコール酸-γ-ブトキシカルボニルメチル

C-3: リトコール酸-γ-ブトキシカルボニルメチル

【0291】酸拡散制御剤

D-1: N-tert-ブトキシカルボニル-2-フェニルベンズイミダゾール

D-2: N-tert-ブトキシカルボニルジシクロヘキシルアミン

D-3: 2,2':6',2''-ターピリジン

溶剤

E-1: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

E-2: 2-ヘプタノン

E-3: γ-ブチロラクトン

E-4: シクロヘキサノン

【0292】

【表1】

表 1

	樹脂 (A) (部)	酸発生剤 (B) (部)	多環式化合物 (C) (部)	酸拡散制御剤 (部)	溶 剤 (部)
実施例1	A-1 (95)	B-1 (4)	C-1 (5)	D-1 (0.3)	E-1 (790) E-3 (60)
実施例2	A-1 (82)	B-2 (5)	C-2 (8)	D-2 (0.3)	E-1 (790) E-3 (60)
実施例3	A-2 (96)	B-3 (2) B-4 (3)	C-2 (4)	D-3 (0.2)	E-2 (730) E-4 (100)
実施例4	A-3 (95)	B-2 (5)	C-1 (5)	D-1 (0.3)	E-1 (790) E-3 (60)
実施例5	A-4 (94)	B-1 (5)	C-3 (6)	D-2 (0.3)	E-1 (790) E-3 (60)
実施例6	A-5 (90)	B-1 (2.5)	C-1 (10)	D-2 (0.2)	E-2 (430) E-4 (100)
比較例1	A-1 (100)	B-1 (4)	—	D-1 (0.3)	E-1 (790) E-3 (60)
比較例2	A-1 (100)	B-2 (5)	—	D-2 (0.3)	E-1 (790) E-3 (60)
比較例3	A-2 (100)	B-3 (2) B-4 (3)	—	D-3 (0.2)	E-2 (730) E-4 (100)
比較例4	A-3 (100)	B-2 (5)	—	D-1 (0.3)	E-1 (790) E-3 (60)
比較例5	A-4 (100)	B-1 (5)	—	D-2 (0.3)	E-1 (790) E-3 (60)

【0293】

【表2】

表 2

	レジスト被膜 の膜厚 (μm)	基板の種類	P B		PEH	
			温度 ($^{\circ}\text{C}$)	時間 (秒)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	時間 (秒)
実施例 1	0.34	ARC 25	130	90	130	90
実施例 2	0.34	SiON	130	90	130	90
実施例 3	0.34	ARC 25	130	90	130	90
実施例 4	0.34	ARC 25	130	90	130	90
実施例 5	0.34	ARC 25	130	90	130	90
実施例 6	0.34	ARC 25	130	90	130	90
比較例 1	0.34	ARC 25	130	90	130	90
比較例 2	0.34	ARC 25	130	90	130	90
比較例 3	0.34	ARC 25	130	90	130	90
比較例 4	0.34	ARC 25	130	90	130	90
比較例 5	0.34	ARC 25	130	90	130	90

【0294】

【表 3】

表 3

	放射線透過率 (193nm, %)	感 度 (J/m^2)	露光線幅差 (nm)	解像度 (μm)
実施例 1	79	254	15 (良好)	0.16
実施例 2	72	246	6 (良好)	0.16
実施例 3	75	251	12 (良好)	0.16
実施例 4	73	229	11 (良好)	0.16
実施例 5	71	248	9 (良好)	0.16
実施例 6	69	120	20 (良好)	0.15
比較例 1	77	254	25 (不良)	—
比較例 2	71	247	22 (不良)	—
比較例 3	73	250	31 (不良)	—
比較例 4	72	227	34 (不良)	—
比較例 5	70	245	23 (不良)	—

【0295】

【発明の効果】本発明の感放射線性樹脂組成物は、活性放射線、例えば ArF エキシマレーザー（波長 193 nm）

m）、KrF エキシマレーザー（波長 248 nm）あるいは F₂ エキシマレーザー（波長 157 nm）に代表される遠紫外線に感応する化学増幅型レジストとして、特

に、ライン・アンド・スペースパターンのスペース幅が広い場合にも、微細なラインパターンを形成でき、また準密集領域（例えば 1 L 1.5 S 程度）までのピッチサイズにおいても、ライン間の近接効果による大きな線幅

変動を示さないという特徴を有し、しかも放射線に対する透明性、感度、解像度等にも優れており、今後さらに微細化が進むと予想される半導体デバイスの製造に極めて好適に使用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 石井 寛之
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

(72)発明者 梶田 徹
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA04 AB16 AC04
AC05 AC06 AC08 AD03 BE00
BE10 BG00 CB14 CB41 CB55
FA17
4J100 AL08P AL08Q BA03Q BA04Q
BA05Q BA06Q BA11P BA11Q
BA16Q BA40Q BC08Q BC09Q
BC12Q BC53P BC58P BC84P
CA01 CA04 CA05 CA06 JA38